9391

Bibl. Jag

IV

9391
IV

M. Smoluchowski

Termodynamika.

Kinetyczna teoria gazów

38/53

I

III/12

Termodynamika

1901/2 (zima)

i szkic kinetycznej teoryi

gazów

lato 1902

falls man ein Ventil von ganz
molekulare Schwankungs-
nstruieren könnte, und dazu sehen
keine Möglichkeit.

Ähnliche Überlegungen gelten, wenn
direkt wirkendes Perpetuum mobile
wollte (Lippmann, Svedberg),
Art, daß automatisch, ohne äußere
eraturdifferenzen innerhalb eines
chtemperierten Systems hervorge-
den. Denken wir uns z. B. einen
geladenen Luftkondensator. Infolge
enden Schwankungen der Luftdichte
mit zusammenhängenden Dielektrizi-
e ist die Kapazität fortwährenden
unterworfen, also könnte man denken,
elströme influenziert werden, welche
rde gehenden Verbindungsdraht er-
üßten, und zwar indirekt auf Kosten
ewegung der gasförmigen Isolier-
irklichkeit aber entstehen ohnehin
l in einem molekularen elektrischen
atische Potentialschwankungen[1]), in
it Formel (4). [Siehe auch § 13.]
ebensogut umgekehrt schließen,
ntialschwankungen eine wechselnde
n und mechanische Bewegung des
iums und hierdurch eine Erwärmung
auf Kosten der Wärme des me-
ers hervorbringen müßten. Ebenso
es ja, wenn man gewisse Teile
eit durch Reibung erwärmen wollte,
ie Brownsche Molekularbewegung
Teilchen mittels Verbindungsfäden
übertragen würde.

t also trotz jener Schwankungen
en Kenntnissen zufolge nicht mög-
durch irgendwelche derartige Vor-
ne fortdauernde Wärmeansamm-
n im Gleichgewicht befindlichen
orzurufen, und es scheint derzeit
on eines dauernd Arbeit liefern-
n mobile nicht durch rein techni-
keiten, sondern durch prinzipielle
geschlossen zu sein.

ese kurzen Ausführungen sollen
dazu dienen, diese Behauptung
lausibel zu machen, als eigent-
kann man nur die Darlegungen
n Mechanik ansehen. Dieselben

strahlen solche elektrische Systeme natür-
rdem eine gewisse Energiemenge nach außen aus,
t schon Einstein darauf aufmerksam gemacht,
yleigh sche Strahlungsformel mit der Brown-
egung der elektrischen Ladungen zusammen-

gezwungen zu sein, aber trotzdem kann ein solches nicht eine dauernde Erwerbsquelle bilden, da die zum Gewinn eines Betrags voraussichtlich erforderliche Zeit im quadratischen Verhältnis zur Größe desselben steht[1]).

---

1) Der Wahrscheinlichkeitsrechnung zufolge ist die Wahrscheinlichkeit, daß unter N Würfen um m mehr günstige als ungünstige [illegible] (oder umgekehrt) gegeben durch $W(m) =$ [illegible]

Termodynamika

1901/2

zima

i Kinet. teorya gazów (szkic)

lato 1902

Termodynamika (Energetyka) najważniejsza część fizyki teoret. , ~~albo ściślej nie~~ rozwinęła się ją teraz już do tego stopnia że przekroczyła pierwotne granice zjawisk termiczno-dynamicznych i że ~~już to oddzielna część, odnosząca się do zjawisk specjalnych tylko~~ ogólny pogląd na ~~w~~ objęła wszystkie zjawiska fizyczne tworząc ~~na wszystkie zjawiska fizyczne z~~ ~~innego~~ nowego punktu widzenia: energetycznego.

Czystą materyą Rumford

Początek: ~~postawił~~ Robert Mayer 1842

lekarz – filozof – fizyk, über die Erhaltung der Kraft ~~[illegible]~~ (Wöhler-Liebig Annalen)

Wypowiedział równoważność ciepła i pracy mechanicznej

iloczyn z drogi i siły ~~ps~~ $ps = Q$

Obliczenie, co prawda, trochę hipotetyczne, oparte na różnicy c_v c_p

$$v = v_0(1+\alpha t)$$
$$Q = (c_p - c_v)\rho v_0 t$$

$$J = \frac{W}{Q} = \frac{p v_0 \alpha t}{(c_p - c_v)\rho v_0 t} = \frac{p\alpha}{(c_p-c_v)\rho}$$

$$p = \frac{76 . 980 . 13{\cdot}6 . \frac{1}{273}}{0{\cdot}0691 . 0{\cdot}00129} = \frac{76 . 980 . 34}{0{\cdot}273 . 1{\cdot}29}$$

$c_p = 0{\cdot}2375$
$c_v = 0{\cdot}1684$
$0{\cdot}0691$

```
 76. 34        25·8          273          352 . 173
228              89          ρ|2           371
  304          2322          27            352
2584            206           35           246
               2528           24            11
                             352           609
```

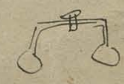
$2528 : 609 = 41{,}500.000$ (CGS) = praca przy podnoszeniu 1 g na $\frac{41{,}500.000}{980}$ cm

92
31

= 423 00 cm = 423 m

dokładniej $4{\cdot}183 . 10^7$ Ergów

1 cal = $4{\cdot}183$ Joule



Hipot. przy tem polega na tem że gaz nie ochładza się przy rozprężeniu w próżni. Gay Lussac starał się udowodnić to doświadczeniem (1807), ale niewystarczająca dokładność

dopiero Joule dokładnie || Thomson-Joule

Wszystko to bardzo kłopot., bo ? czy przy innym sposob. to samo

~~Szkoła~~ ~~Historia~~

Często zdanie że prawo zachow. en. przez się oczywiste rozumiało z przyczyn filozof.

Tylko podanie dla niekrzywiącego wyrażenia energii

Nonsens, nikt udowodnić nie może $m\frac{v^2}{2}$ a nie mv^3

Jedynymi doświadczeniami może to udowodnić: Joule (1843, 45) elektr., przepł. przez rurki, tarcie wody

Rozliczne doświadczenia odnoszące się do przemiany termo-mechanicznej. tarcie 2 kawałków lodu

Ale także na innych częściach fizyki rozciągnięto te pojęcia i prawa, ~~albo~~ n.p. elektr.

i to w dwojaki sposób ~~albo~~ wychodząc ze zjawisk elektr.-term. albo mech.-elektr.

~~Na~~ Na oba sposoby pokazuje się że w elektr. wyrażenie $\sum \frac{QV}{2}$ reprezentuje energię

~~Wykazy~~ Joule

Helmholtz 1847 znów ~~w~~ ważne wnioski z tego dla teorji elektr. i dalszej

z drugiej strony Sir W. Thomson dla teorji termoelektr. ~~zmiana produktu [illegible]~~

Zjawiska chemiczne

tylko ze strony chemiczno-termicznej, ~~[illegible]~~ także elektr.-chem.

Czy nie ma zjawisk chem.-mech.? dyfuzja (?)

Teraz w ogóle wszędzie także [illegible] i [illegible]

~~Kirchhoff, [illegible]~~ Niemożliwość perpet. mobile I.

Sadi Carnot 1824 Réflexions sur la puissance motrice du feu

Maszyna parowa, ciepło tworzące energię mech. przechodzi z wyższej temp. na niższą (podobnie jak woda) przy każdym takim przemieszczeniu jest dana sposobność do tworzenia pracy mech., i ilość pracy ~~[illegible]~~ którą można zużytkować będzie ~~[illegible]~~ niezal. od materjału i szczegółowych przyrządów, tylko funkcyą temp. i ciepła (ale jaką ?) Jednak pojęcie ciepła jako materji, więc ilość niezmienna)

Dopiero w listach ostatnich już nie ogłoszonych zdaje się że ~~[illegible] do~~ przekonał się tego przeszedł X i poznał że część ciepła zamienia się wprost w pracę mechan.

Ale wówczas nie ogłoszone | Proces kołowy odwracalny
Niemożliwość perpet. mobile II

Dopiero Clausius:

Ciepło nie może samo przez się [t.j. bez pracy zewnętrz.] przejść z zimniejszego do cieplejszego ciała, Entropia

Prawie równocześnie Ł W Thomson rozwinęli całą teorię

częściowo także Helmholtz   z zastosowaniem do teorii maszyn parowej

więc mianowicie parowania i krzepnięcia cieczy

Thomson szczególnie: temp. bezwzgl. i zniżenie punktu krzepnięcia wody

Kirchhoff   Roztwory, Absorpcja 1858

Gibbs   1878

Teorya gazów   promieniowanie

Wstęp mechaniczny, def. siły etc.

$$dW = P\,ds \cdot \cos\varphi = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz$$

N. p. w płaszczyźnie

$$dW = X\,dx + Y\,dy = \varphi(x,y)\,dx + \psi(x,y)\,dy$$

$W = \int dW$ dwa przypadki: jeżeli $\dfrac{\partial\varphi}{\partial y} = \dfrac{\partial\psi}{\partial x}$ $W = -F(x,y) + \text{const}$

Z

N. p. $X = axy^2$ $Y = ax^2y + by^2$ | $X = f_1(x)$ $Y = f_2(y)$

$\frac{\partial X}{\partial y} = 2axy = \frac{\partial Y}{\partial x}$

$X = ax \sin by$ $Y = \frac{ab}{2}x^2 \cos by$

$X = axy^2$ $Y = axy^2$ Nie ~~...~~ można W ścisłości szczególny przypadek

Nie całkowalny

więc W nie może być oznaczone jako funkcyę xy, jeśli te zmienne niezależne

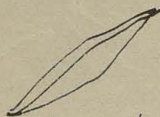
jeśli się jednak przyjmie jakąś relacyę $f(xy) = 0$ to naturalnie wszystko

całkowanie zmiennej jednej.

$W = F(x, y) + \text{const}$

Znaczenie mechaniczne

I



praca zależna tylko od położenia 1, 2

$W_1^2 = -F_1(x_1y_1) + F_2(x_2y_2)$

$X = -\frac{\partial W}{\partial x}$ $Y = \frac{\partial W}{\partial y}$

II

Akcja od kształtu drogi

---

3 rozmiary jeśli $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}$ $\frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial x}$ $\frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}$ to $dW = dF_{(xyz)}$

x^2yz^3 N. p. $X = 2xyz^3$

$Y = x^2z^3$

$Z = 3x^2yz^2$

$$m\frac{d^2x}{dt^2} = X \qquad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y \qquad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z$$

$$\frac{m}{2}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right] = \int X\,dx + Y\,dy + Z\,dz + \text{const}$$

$$\frac{m}{2}v_2^2 - \frac{m}{2}v_1^2 = \int_1^2 \nearrow$$

jeśli I to $= -F(x_2, y_2, z_2) + F(x_1, y_1, z_1)$

$$\frac{m}{2}v_1^2 + F(x_1, y_1, z_1) = \frac{m}{2}v_2^2 + F(x_2, y_2, z_2)$$

Suma energii pot. i kinet. stała, siły takie: zachowawcze

Przykład: siły ~~stałe~~ centralne

$$X = \sum f(r)\frac{x-\xi}{r} \qquad \frac{\partial X}{\partial y} = \sum f'\frac{(x-\xi)(y-\eta)}{r^2} - f(r)\frac{(x-\xi)(y-\eta)}{r^3} = \frac{\partial Y}{\partial x}$$ etc.

$Y =$

$Z =$

$$X\,dx + \dots = \sum f(r)\frac{\partial r}{\partial x}dx + \dots$$

$$W = \int \sum f(r)\,dr$$ Np. Grawitacja

Tak samo także jeśli System punktów: Suma energii dla wszystkich stała

---

Miary bezwzględne: Erg

1 kg-m = 98 . 10^6 Erg

1 HP = 75 kg.m = 736 Watt

1 Watt = 10^7 Erg

Praca / czas = efekt = dzielność

człowiek $\frac{400 \cdot 70}{60 \cdot 60}$ kg.m

6

Helmholtz: wszystkie siły właściwie centralne, ~~przy zachow~~aniu energji mechanicznej
ale tylko: energja mechaniczna = energja ruchów widocznych
cieplna = " " ukrytych

Mayer: ex nihilo nihil fit, causa aequat effectum etc. filozoficzne powody

Joule: empiryczne rezultaty

Uformułowanie matem.: Jeżeli żadnej zewn. pracy to $dQ = dU$ na ogrzanie i zewn. przemiany
w ogólnym przypadku:
n.p. zmiana stanu skupienia np. ciepło utajone topnienia

$$\delta Q = dU + \delta W$$

↓ według hypot. mechan.: = energja kinet. i pot. ruchów ukrytych

Przytem Q U W muszą być mierzone tym samym systemem miar

Najdogodniej CGS, wtedy jednostka Q : $\frac{1\,cal}{41 \cdot 10^6}$

~~Jeżeli używa się Q~~

dW (najczęstszy przypadek) polega na przezwyciężeniu ciśnienia ~~jednost~~ równomiernego p

$$dW = \Sigma\, p \cdot df \cdot \delta s = p\, \Sigma\, df \delta s = p\, dv$$

Najczęstsza forma: $dQ = dU + A\, p\, dv$

To tworzy uzasadnienie obrachunku Mayera

1). $C_v dt = dU_1$

2). $C_p dt = dU_2 + A\, p\, dv$

Czy $dU_1 = dU_2$? albo, co to samo, czy ~~nie zmienia się~~ U zależy tylko od θ, czy także od v?

Doświadczenia Gay Lussac i Joule: że. powietrze nie ogrzewa się rozszerzając objętość bez pracy zewnętrznej

−2°38 +2°39

(wypadki w pojedyń. częściach ale nie w całości)

6

5

Stany równowagi zupełnie objęte tak zw. dwiema zasadami termod.

I energii

II ....

Do kinetyki pierwsza wyjaśnienia się stosuje, także druga, ale tutaj ona nic wypowiada nie co do przebiegu tylko kierunek w którym zmiana następuje.

Literatura:

Clausius ~~Wärme~~ Mechan. Th. d. W.

Zeuner, Rühlmann,

Kirchhoff Wärme   Helmholtz

Planck Thermodyn.

Voigt Thermodyn.

Jäger Wärme

Duhem Le potentiel termodyn.

Mach Wärme

Winkelmann

Poincaré Thermodynamique

Maxwell Heat

Weinstein Thermod. u. Kinetik

Weyrauch

Jäger	Jena III
−30	+ 0·072
0	0
+30	−0·102
60	−0·096
90	−0·029
120	~~+0·060~~ +0·06
150	+ 0·11
+180	+0·07
200	0·01

$v = \frac{R\phi}{r}$

$-\frac{R\theta}{r^2}$

$r\,\frac{dv}{dr} = g\,dy =$

Pojęcie temperatury

ciało cieplejsze zimniejsze, równe temp. jeżeli długo leżą przy sobie $\vartheta_1 \gtreqless \vartheta_2$

ażeby mieć sposób mierzenia obserwować jakąś własność zmieniającą się z temp.

np. termom. $v = f.(\vartheta)$ $\vartheta = \varphi(v)$

ale to zupełnie inny podział aniżeli np. długości w cm.

bo tutaj wiemy a priori że to równe kawałki (od pewnego początku liczę) a co do temp. nie porówna[my] ani mierzymy nie

mając punktu 0 od którego liczyć poczniemy.

Oprócz tego podziałka zupełnie będzie zależna od tego jakie *induż.* ciało obierzemy.

rozszerz. term.
zwykle Hg lub powietrze.

Gazy wszystkie prawie równe przynajmniej różnica bezp. mniejsza niż wiecej, zatem korzyść użycia gazów, do tego rozległa skala

Różnice indyw. dopiero w bliskości punktu kondensacji

Dla tego też obiera się przy wielkiej dokładn. H_2 lub dla niskich temp. He (najidealn. gaz)

Przy tem jednak jeszcze mniejsze różn. nie obserw. wzorst objętości lecz ciśnienia lim $p=0$

i to w ten sposób rzeczyw. wygrywa się tzw. termom gazowy.

Np. ~~Alkoh.~~ $(1+\alpha\vartheta)$

eter eth.	$C_4H_{10}O$	0·00 158
Alk. eth.	C_2H_6O	0·00104
Anilin	C_6H_7N	0·00082
Benzol	C_6H_6	0·00 118
	CS_2	0·00114
Terpentyna	$C_{10}H_{16}$	0·00090
	Hg	0·000 1818

	α	β
H_2	36625	36624
N_2	·	36613

Regnault

przy 0°

	$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$	$\beta = \frac{1}{p}\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$
H_2	0·00 3668	3661
pow	3665	3671
CO_2	3690	3710
CO	3667	3669
SO_2	3670	3902

Sb	0·0000095	Pb	0·0000290
Fe	140	Pt	086
Sn, Al	230	Au	140
Cu	170	Ag	190

zatem największa zgodność, największa dowolność użyc. H_2 (lub He)

$\frac{1}{273} = 0·0036630$

oczywiście mając tak termom. norm. może ~~[illegible]~~ (różnić innych wyodrębnionych jedn. na mojego) redakcowanie

Metoda opornościowa galw. (Bolom.)

opór termoelektr.

Pojęcie ilości ciepła

początkowo nie odróżniano od temp.

W jasny sposób uczynił to dopiero Black (połowa XVIII w.)

Wyrówn. temp. podobnie jak ~~[illegible]~~ gaz ze zbiornika przy większej gęstości do ~~wyższego poziomu na niższy~~ „pojemność cieplna"

Przy tem różnice indywid. ciał co do pojemn. cieplnej.

Oczywiście ciało 2 razy takie wielkie pomiędzy 2 razy tyle ciepła

ale różne substancje w różny sposób:

ochładzanie się ciał w warunkach nierówne ; więc ~~[illegible]~~ ciepło właściwe

~~[illegible]~~ ilość ciepła potrzebna do ogrzania jedn. masy o 1° (zależne od wszystkich okoliczn.)

1). Metoda ~~[illegible]~~ stygnięcia

$$M c \, d\theta = -\alpha (\theta - \theta_0) \, dt$$

$\theta = \dots$

jednostka ciepła do tego potrzebna = kalorya 15°

woda 1

2). Metoda mieszania

$$M_1 c_1 \theta_1 + M_2 c_2) \theta_2 = (M_1 c_1 + M_2 c_2) \theta_3$$

$\theta_3 = \dots\dots$

$$c_2 = \dots\dots \frac{M_1 c_1 (\theta_1 - \theta_3)}{M_2 (\theta_3 - \theta_2)}$$

3). Metoda topienia lub parowania

Już Black zauważył że istnieje t. zw. utajone ciepło topliwości i parowania i obliczył je nawet dość dokładnie

wszystko ciepło nie zniknęło lub ustąpiło się przed to wzrost temp.

musiałoby być stały

Dokładniejsze dośw. Joule-Thomson wprawdzie wykazały że to ściśle biorąc nieprawda, ale z wielkiem przybliżeniem. Teoryę tych później omówimy. (II zasada) 7

Tymczasem wystarczy przyjęcie gazów idealnych: $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$

$C\,d\theta = c\,d\theta + A p\,dv$ (p constans)

$J = \frac{1}{A} = \frac{p\,dv}{(C-c)\,d\theta}$

$= \frac{R}{C-c}$

$C - c = AR$

$pv = R\theta$

$p\,dv = R\,d\theta$

$R = \frac{pv}{\theta} = \frac{p}{\rho\theta}$

Prawo Avogadra: przy tem samem ciśnieniu i przy równej temp. wszystkie gazy równe ilości cząsteczek

zatem wystarczy wzdłuż formułki związku chemicznego, aby obliczyć ρ

Rozprężanie i zgęszczanie gazów idealnych

Izotermiczne: $v = \frac{R\theta}{p}$

Adiabatyczne: $0 = c\,d\theta + A p\,dv$ $p = \frac{R\theta}{v}$

$c\,d\theta = -AR\theta\frac{dv}{v}$ więc zniżenie temp. jeśli powiększenie v

$c\frac{d\theta}{\theta} = -AR\frac{dv}{v}$

$$\left.\begin{aligned} c\log\theta &= -AR\log v + \text{const.} \\ c\log\theta_0 &= -AR\log v_0 + \text{const} \end{aligned}\right\} c\log\frac{\theta}{\theta_0} = AR\log\frac{v_0}{v}$$

$AR = C - c = c\left[\frac{C}{c} - 1\right] = c(k-1)$

$\log\frac{\theta}{\theta_0} = (k-1)\log\frac{v_0}{v}$

$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}$

k dla	
Hg, Ar, He etc.	1·66
H_2, N_2, O_2 etc.	1·41
CO_2	1·3

Dla powietrza: $\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{0.4}$

N. p. zgęszczenie na ~~$\frac{v_0}{v} = 10$~~ $v = \frac{v_0}{10}$, $\frac{v_0}{v} = 10$

$\frac{\theta}{\theta_0} = (10)^{0.4}$ ${}^{10}\log \frac{\theta}{\theta_0} = 0.4 .$ ${}^{10}\log 10 = 0.4$

$\theta = \theta_0 . 2.51$

N. p. $\theta_0 = 27^\circ C. = 300^\circ$

$\theta = \left.\begin{matrix} 753 \\ -273 \end{matrix}\right\} = 480^\circ C$

$\frac{v_0}{v} = (30)^{0.4}$ $1.4771 . 0.4$ $0.59084 \ldots$ $3.9 . 300$

$\left.\begin{matrix} 970 \\ -273 \end{matrix}\right\} 700^\circ C$

Wyrzut z żelaznego wypustu (10 Atmosf.) $\frac{v_0}{v} = \frac{1}{10}$

$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{1}{(10)^{0.4}} = \frac{1}{2.51}$ ~~= 1~~ $\theta =$ ~~[illegible]~~ $300 : 2.5 = 120$ ($6 : 5$); $273 - 120 = -153^\circ C$

W rzeczywistości natomiast przy tej temperaturze ~~gazu~~ powietrza już nie można uważać za gaz doskonały. Cailletet (Paryż) 1879 ~~[illegible]~~ ~~a prawie razem Pictet~~ Genewa pokazał że tym sposobem (połączonym z oziębianiem gazu, aby już θ_0 było stosunkowo niskie) gazy O_2, N_2, CO (równocześnie Pictet w Genewie)

$\downarrow$ -181°, -194°, -190°

Wróblewski & Olszewski H_2

$pv = R\theta$

$v = \frac{R\theta}{p}$

$\frac{v_0}{v} = \frac{\theta_0}{\theta}\frac{p}{p_0}$

$\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right) = \left(\frac{\theta_0}{\theta}\right)^{k-1}\left(\frac{p}{p_0}\right)^{k-1}$

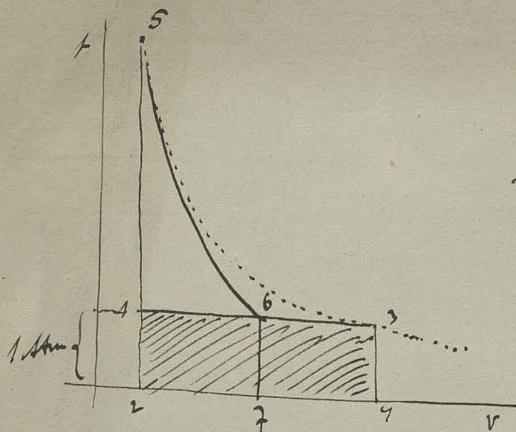
$\left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^k = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{k-1}$

$\frac{\theta}{\theta_0} = \frac{p}{p_0}^{\frac{k-1}{k}}$

~~$pv^k = const$~~

Izotermy
Adiabaty }!

gdzie?!



Jeśli gaz z naczynia wypłynie na zewnątrz:

zewnętrzna praca względem atmosfery = 1234

~~[illegible]~~

Gdyby zaś wysunął się równocześnie tłok (stały równowagi)

to praca = 2567 aż do chwili wyrównania

ciśnienia potem jeszcze przy ogrzaniu do normalnej

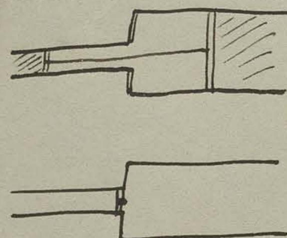
temperatury praca 3467

Joule Thomson

Gdyby tylko tłok przesunął się, pchając powietrze z lewej ku prawej stronie nie byłoby żadnego efektu

termicznego, owszem co to tyle pracy ile przy wejściu się

zyskuje tyle z drugiej strony się zużywa.

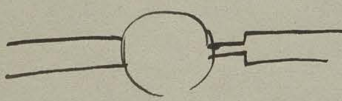


Różnica jeśli z lewej strony wypływa gaz pod ciśnieniem ~~[illegible]~~

~~[illegible]~~ p_1, a uchodzi pod p_2 to $p_1 v_1$ ~~[illegible]~~ a z drugiej strony $p_2 v_2$

jeśli ~~[illegible]~~ wykonany przepływ tak że $p_1 v_1 = p_2 v_2$

Zatyczki mogą wobec tego stanowić zastąpione ~~[illegible]~~ dwutlenkowo ... niepewne bo to to być odwracalne!



$p_1 v_1 - p_2 v_2$ = praca zewnętrzna

~~$\delta Q = \Delta U + \Delta(pv)$~~

$\delta Q = \Delta U + A\Delta(pv)$

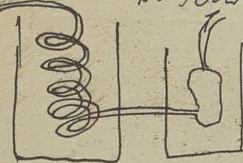
$c\,\Delta T + AR\,\Delta T$ gdy to $=0$ $\Delta T = 0$

dla gazów doskonałych jeśli adiabatycznie

dla gazów niedoskonałych $dU = c_p\,dT - A$

Na tem polega też mierzenie k

C stosunkowo łatwiej mierzyć : Regnault etc. przepływ gazu ogrzanego przez kalorymetr

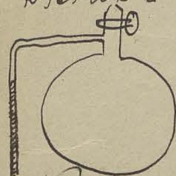


Ale c wiele trudniej ; nie można zamknąć w naczyniu v

tylko metody pośrednie :

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$$
$$p_1 v_1 = p_3 v_3 \quad = p_3 v_2$$
$$v_2 = v_3$$
$$\frac{p_1}{p_1{}^k} = \frac{p_2}{p_3{}^k} \qquad p_1^{1-k} = \frac{p_2}{p_3{}^k}$$
$$(1-k)\lg p_1 = \lg p_2 - k \lg p_3$$

Właśnie z rozprężeniem etc. adiabatycznym



$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k$

$p_2 : p_3 = \theta_2 : \theta_3$

Clément & Desormes (1819)
Cazin
Röntgen

Najprzód powietrze wypompowane, potem wpuszcza się i znów zamyka się kurek wtedy powolne ogrzanie i wzrastanie ciśn. w naczyniu

---

To samo zjawisko jest przyczyną zmniejszenia się temp. w wyższych warstwach atmosfery.

$$(p_{y+dy} - p_y)\, dx\, dz + \rho g\, dx\, dy\, dz = 0$$

$$\frac{dp}{dy} = -\rho g$$

~~izoterm.~~ :

takie termodynamiczne

$$p_0 k \frac{\rho^{k-1}}{\rho_0^k} \frac{d\rho}{dy} = -\rho g$$

$$\rho^{k-2} d\rho = -g \frac{\rho_0^k}{k p_0} dy$$

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{k-1} = -\frac{g(k-1)\rho_0}{k\, p_0} y + \text{const}$$

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1} = \quad \frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{k-1}$$

$$p v = R\theta$$
$$p_0 v_0 = R\theta_0$$
$$= \frac{p}{p_0} \frac{\rho_0}{\rho}$$
$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^k$$

$$R = \frac{p_0}{\theta_0 \rho_0}$$

$$\frac{0.4}{1.4} \cdot \frac{980 \cdot 273 \cdot 0.00129}{76 \cdot 13.6 \cdot 980}$$

1000

$$= \frac{2}{7} \cdot \frac{273}{39} \cdot 1.29 \cdot 10^{-6} = 1.01 \cdot 10^{-4}$$

78
23 } 101

$$\frac{\theta}{\theta_0} = -\frac{k-1}{k} \frac{g}{R\theta_0} y + \text{const}$$

$$\theta = \theta_0 - \frac{k-1}{k} \frac{g y}{R}$$ spadek liniowy

na 100 m 1° zniżający

W rzeczywistości kąt 0·56° na 100 m

granica atmosfery nie istnieje wskutek tarcia wewnętrz. promieniowania etc.

Jeśli izotermiczne rozprężenie: ciśnienie musi się zmniejszać stosownie do $pv = R\theta_0$

$pv = R\theta \qquad p = \text{const} = \frac{R\theta}{v}$

$dQ = ~~dU~~ + A p\,dv = AR\theta \frac{dv}{v}$

$Q = AR\theta \lg \frac{v}{v_0}$ ciepło które trzeba było udzielić

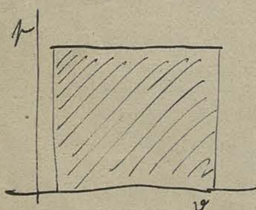
$= A p_0 v_0 \lg \frac{v}{v_0}$

$\frac{Q}{v_0}$ = ciepło na 1 cm³ $= A p_0 \lg \frac{v}{v_0}$ niezależnie od ~~natury~~ istoty gazu

---

Praca wykonana przy tych przemianach objętości:

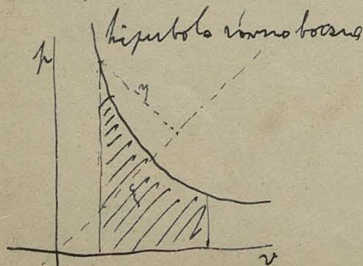
1). ~~Izotermiczne~~ Izopiestyczne $p = \text{const}$



$W = \int p\,dv = p(v_1 - v_2)$

2). Izotermiczne $\theta = \text{const} \qquad pv = p_0 v_0$

$W = \int p\,dv = R\theta \int \frac{dv}{v} = R\theta \lg \frac{v_0}{v}$ (naturalnie ponieważ $= \frac{Q}{A}$)



~~$\xi = \frac{p+v}{\sqrt{2}}$~~ ~~$\eta = \frac{p-v}{\sqrt{2}}$~~

$p = \frac{\eta + \xi}{\sqrt{2}} \qquad v = \frac{\xi - \eta}{\sqrt{2}}$

$pv = \text{const} = \frac{\xi^2 - \eta^2}{2}$

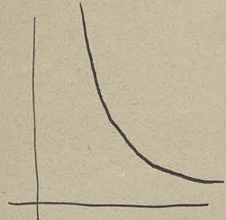
$\xi^2 - \eta^2 = \text{const}$

3). Adiabatyczne

~~$\delta Q = du + \ldots = 0$~~

$$\left(\frac{p}{p_0}\right) = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^k = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$$

$$W = \int p\,dv = p_0 v_0^k \int \frac{dv}{v^k} = \frac{p_0}{k-1}\frac{v_0^k}{v^{k-1}} = -\frac{p_0 v_0}{k-1}\left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1} = \frac{R\theta_0}{k-1}\left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}$$



$$= \frac{p_0 v_0}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}\right] = \frac{R\theta_0}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}\right]$$

$$= \frac{R\theta_0}{k-1}\left[1-\frac{\theta}{\theta_0}\right] = \frac{R(\theta_0-\theta)}{k-1}$$

~~Uwaga~~ Oziębienie doświadczalne ~~Clement Desormes~~

~~$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{v}{v_0}\right)^k$~~

$\frac{v}{v_0} = \infty \qquad \frac{\theta}{\theta_0} = \infty$?

~~v_a = objętość balonu~~

~~v_b = " zewn. pow.~~

$v = v_a + v_b$

$v_0 = v_a$

$\frac{v}{v_0} = 1 + \frac{v_b}{v_a}$

$v_b + v_a$.

$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}$

$v = f(x,t)$

$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\rho\frac{\partial u}{\partial x}$

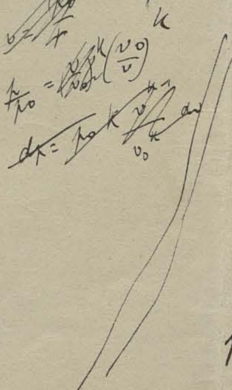
przy przesunięciu o dz:

$p\,dv = g\,dz$

~~$\frac{R\theta\,dz}{p} = \ldots$~~

$p_0 \frac{v_0^k\,dv}{v^k} = g\,dz$

$\frac{v^{k+1}}{k+1} = \ldots$



$\frac{du}{dx} = -\frac{dv}{dt}$

$p\frac{\partial v}{\partial x} = u\frac{\partial u}{\partial x} = u\frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial x}$

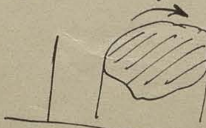
$p\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial t} \qquad \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial v}{\partial t}$

$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k = \left(\frac{v}{v_0}\right)^{-k}$

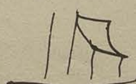
$= \left(1 + \frac{v-v_0}{v_0}\right)^{-k} = 1 - k\delta$

$\delta Q = c\,dT + Ap\,dv$

Proces kołowy wytwarza pracę z ciepła:



Kołowy „Carnota": między 2 izot. 2 adiab.



$\delta Q = c\,d\theta + A\left(p\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial t}\right)$

12

A

T_1 T_2

T_2

T_1 ... φ_1 ~~oddany~~ pochł.

T_2 ... φ_2

$W = (\varphi_1 - \varphi_2) J$

J ta, ilość ciepła φ_2 spadła z temp. T_1 na T_2

Jeśli teraz B odwracalny to go poprowadźmy odwrotnie ilość φ_1 podniesie się z T_2 na T_1

całkowita praca będzie $W - W = (\varphi_1 - \varphi_2 - q_1 + q_2) J = 0$

przy tem ilość ciepła ~~q_1~~ spadłaby ~~[illegible]~~ z temperatury T_1 ~~podniesie~~ na T_2, ~~a to [illegible]~~

to ~~musi się według Clausiusa być ≥ 0~~ bo nie może się sam podnieść

$q_1 - q_2 - \varphi_1 + \varphi_2 \leqq 0$

$\varphi_1 - \varphi_2 - q_1 + q_2 \geqq 0$

$\varphi_1 - \varphi_2 \geqq q_1 - q_2$ t. j. $W \geqq W$

$\geqq 0$

ilość ciepła $\varphi_1 - q_1$ została pochł. w temp. T_1

$\varphi_2 - q_2$ odd. ~~wydana~~ — T_2

więc $\varphi_1 > q_1$

$\frac{W}{\varphi_1} < \frac{W}{q_1}$

$\varphi_1 - q_1 = \varphi_2 - q_2$

gdyby ~~[illegible]~~ $\varphi_2 - q_2 < 0$ to $\varphi_1 - q_1 < 0$

więc $q_1 - \varphi_1 > 0$ oddane w T_1

co niemożliwe

zatem $\varphi_2 - q_2 \geqq 0$

$\varphi_2 - q_2 \geqq 0$

$\varphi_1 - q_1 \leqq 0$

$\varphi_2 \geqq q_2$

$\varphi_1 \leqq q_1$

$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} > \frac{q_2}{q_1}$

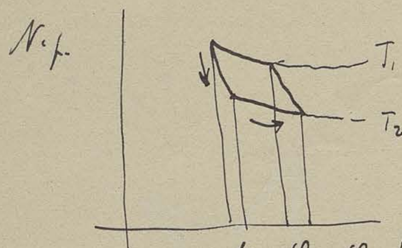
$\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} = 1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1} < 1 - \frac{q_2}{q_1}$

Zjawiska dodatnie: ~~[illegible]~~ polegające na przemianie energii mechan. w ciepło

ujemne: . . . . . ciepła w pracę mechan.

I). Dodatnie między temp. T_1 (źródło ciepła) i T_2 (chłodnica)

N. p.



1). pochłania Q_2 .... T_2

2). wytwarza Q_1 -- T_1

$Q_1 - Q_2$ = dodatnie = ~~[illegible]~~ energii mechaniczna zużyta $= W$

zatem $Q_1 = Q_2 + W$

II). (Odwracalne), ujemne: ~~[illegible]~~ Q_1 ~~[illegible]~~ podniesione na ~~wytworzone~~ wyższą temp.

1). pochłania q_1 ... T_1

2). oddaje q_2 ... T_2

} $q_1 - q_2 = w$ = praca wykonana przez maszynę

Jeżeli stwierdzimy $W = w$: $Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2$

$Q_1 - q_1 = Q_2 - q_2$

Po ukończeniu: praca wykonana $= 0$

ale ciepło $Q_1 - q_1$ wytworzone w T_1 i $Q_2 - q_2$ pochłonięte w T_2

$= Q_1 - q_1$

więc $Q_1 - q_1$ podniesione z temperatury T_2 na T_1

to według Clausiusa nie może być dodatnią wielkością więc $Q_1 - q_1 \leqq 0$

$Q_1 \geqq q_1$

zatem: $\frac{W}{Q_1} \leqq \frac{W}{q_1}$ Wydajność $m = \frac{W}{Q}$

~~[illegible]~~ $M \leqq m$ ~~[illegible]~~

Jeżeli oba zjawiska odwracalne to można je przeprowadzić odwrotnie więc byłoby

$M \geqq m$ zatem wydajność zawsze równa

Więc wydajność wszystkich zjawisk odwracalnych równa, zatem tylko funkcyą (T_1, T_2) a wydajność zjawisk nieodwracalnych jest mniejsza.

Inny dowód, używający twierdzenia Thomsona: ~~[illegible]~~ Praca nie może być wytworzona kosztem najzimniejszego źródła ciepła.

I). Przemiana dodatnia

pobr. Q_2 — T_2
odd. Q_1 — T_1
} ~~[illegible]~~ Energya mechaniczna zużyta $J(Q_1 - Q_2) = W$

II). Przemiana (odwrotna) ujemna

pobr. q_1 — T_1
odd. q_2 — T_2
} Praca wytworz. $J(q_1 - q_2) = w$

teraz zrobimy $Q_1 = q_1$

wtedy w całem powstała praca $w - W = J(Q_2 - q_2)$ kosztem ilości ciepła

$Q_2 - q_2$ wydanej przy niższej temp., co

według Thomsona nie ~~może być dodatnią wielkością~~ możliwe, więc

$Q_2 - q_2 \leq 0$ — $\therefore Q_2 \leq q_2$

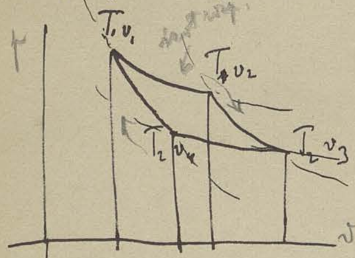
~~[illegible]~~

$\frac{Q_2}{Q_1} \leq \frac{q_2}{q_1}$

$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \geq 1 - \frac{q_2}{q_1}$

$M \geq m$

Ponieważ wydajność równa dla wszystkich przemian odwracalnych, więc wystarczy obliczyć ją dla jednego rodzaju. n.p. (idealna) maszyna gazowa



poprowadźmy w sposób odwrotny

$$\varphi_1^2 \overset{\text{izot.}}{=} R\theta_1 \lg \frac{v_1}{v_2} \qquad \varphi_3^4 \overset{\text{izot.}}{=} R\theta_2 \lg \frac{v_4}{v_3}$$

$$\varphi_2^3 \overset{\text{adiab.}}{=} 0 \qquad \varphi_4^1 = 0$$

Aby wszystko doszło do punktu pierwotnego:

albo także:

$p_1 v_1 = p_2 v_2$
$p_2 v_2^k = p_3 v_3^k$
$p_3 v_3 = p_4 v_4$
$p_4 v_4^k = p_1 v_1^k$

$v_1 v_3 (v_2 v_4)^k = v_2 v_4 (v_1 v_3)^k$
$(v_2 v_4)^{k-1} = (v_1 v_3)^{k-1}$
$v_2 v_4 = v_1 v_3$
$\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$

1). $\underline{v_1}$ $\underline{\theta_1}$

2). $\underline{v_2}$ θ_1

3). $\frac{\theta_2}{\theta_1} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{k-1}$ $\underline{\theta_2}$

4). $\frac{\theta_2}{\theta_1} = \left(\frac{v_1}{v_4}\right)^{k-1}$

osiągnięcie temperatury θ_2 w drugiej części za pomocą przemiany adiabatycznej:

zatem: $\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4}$ więc $\frac{v_1}{v_2} = \frac{v_4}{v_3}$

$$\text{więc } \varphi_1^2 - \varphi_3^4 = W = R\left(\theta_1 \lg \frac{v_1}{v_2} - \theta_2 \lg \frac{v_4}{v_3}\right)$$

$$= R(\theta_1 - \theta_2) \lg \frac{v_1}{v_2}$$

$$n = \frac{\varphi_1^2 - \varphi_3^4}{\varphi_1^2} = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\theta_1} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1}$$

także bezpośrednio: stosunek ciepła pobr. i odd. = stosunek temperatury między którymi się odbywa proces kołowy.

Wydajność tem większa, czem wyższe θ_1 [bo θ_2 zwykle = temp. otoczenia, dana] [para przegrzana! Motor Diesla!

Nieraz człowiek mógłby myśleć, że idealna maszyna parowa powinna wydawać pracę mechaniczną równą całej ilości ciepła wytworzonego przez spalenie węgla. Tymczasem w rzeczywistości wiele mniej.

$\theta_2 = 280° = 7°C$

$\theta_1 = 380° = 107°C$

$\eta = \frac{100}{380} = 5:19 = 26{\cdot}3\ \%$

120
6

Dla tego maszyny o wyższej temperaturze są korzystniejsze

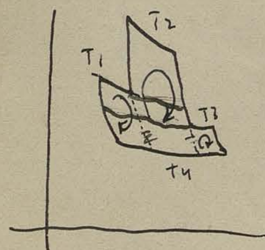
Elektr. wprost z węgla, problemat wielce dyskutowany, bo wtedy udałoby się uzyskać 100% wydajności; ~~według tego niemożliwe, lecz co prawda można się~~ zbliżyć bardzo do tego użyciem wyższych temperatur.

Jeśli ciepło udzielone oznaczamy +, ~~oddane~~ wytwo. −, to możemy podać owe równanie:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

dla procesu kołowego odwracalnego między T_1, T_2.

Zjawisko cokolwiek skomplikowane:



$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{14}}{T_4} = 0$$

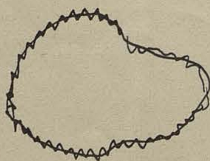
$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_{24}}{T_4} = 0$$

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_{34}}{T_4} = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$

Diagram Indikatora

Dowolne procesy kołowe

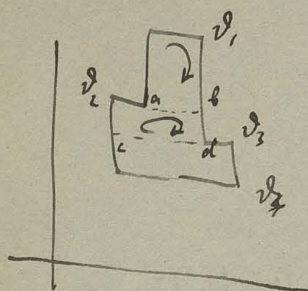


$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0$$

nieskończ. małe Q oznaczamy przez dQ

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$ nad krzywą zamkniętą dla odwracalnych !

$$\frac{dQ}{T} = dS \qquad S = \text{Entropia} = \int \frac{dQ}{T} + \text{const}$$



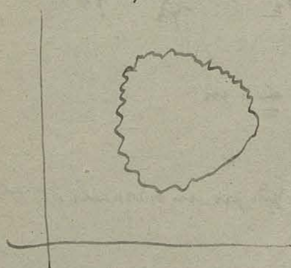
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_{ab}}{T_2} = 0$$

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_{ab}}{T_2} + \frac{Q_{dc}}{T_3} = 0$$

$$\frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \frac{Q_{cd}}{T_3} = 0$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q}{T_3} + \frac{Q}{T_4} = 0$$

$$\Sigma \frac{Q}{T} = 0 \qquad \int \frac{\delta Q}{T} = 0$$



Indikator

$\int_1^2 = \int_1^2$ niezależnie od drogi

zatem $\int_0^1 \frac{\delta Q}{T} = f(1) = S$

$\frac{\delta Q}{T} = dS$ dla pr. odwr.

dS jest różniczką zupełną, podczas gdy δQ nie

$S_1 - S_2$ określone || $\int \delta Q$ ~~nie~~ zależne od drogi

Jeżeli ktoś przyjdzie i powie: jestem natarczywy uczniowi, chcę ~~[illegible]~~ się przygotować do egzaminu z fiz. i mat., czego muszę się nauczyć? Mogę mu natychmiast dokładnie oznaczyć. Ale jeżeli się zapyta: A wiele do tego potrzebuję czasu? Nie mogę odpowiedzieć. Jeden to zrobi w 4 latach, drugi w 5, kto nie jest uzdolniony fiz. wcale nie zrobi.

Albo ze Lwowa do ~~[illegible]~~ (San Francisco) przyjechać ile kosztuje? Zależnie od drogi, klasy etc.

Ale chociaż jadący z Kr. do S.F. musiał swój zegarek zmieniać dokładnie o wiele ~~[illegible]~~? Dokładnie powiem

w przypadku krążenia ciała przez ... w danym stanie. Przyrost $\frac{\delta Q}{\vartheta}$ przy zmianie ... nie dS (całkowity różniczkowy). Podobnie U, ... przyrost ... tylko $\frac{\delta Q}{\vartheta}$ ... także ...

wytw. pracę $\downarrow$ — zanotowana pracy w czynn

$$\varphi_1 - \varphi_2 = P \qquad \varrho_1 - \varrho_2 = p$$

T_1 podob. $\varphi_1 - \varrho_1$ jeśli się to zrobi $= 0$ to:

$$\varphi_1 = \varrho_1$$

Praca pozostająca: $P - p = \varphi_1 - \varphi_2 - \varrho_1 + \varrho_2$

$$= \varrho_2 - \varphi_2$$

byłaby wykonana kosztem ciepła pochodzącego z najzimn. źródła

niemożliwe zatem

$$\varrho_2 - \varphi_2 \leqq 0$$

$$\varrho_2 \leqq \varphi_2$$

$$~~\frac{\varrho_1}{\varrho_2} \geqq \frac{\varphi_1}{\varphi_2}~~ \qquad \frac{\varrho_2}{\varrho_1} \leqq \frac{\varphi_2}{\varphi_1}$$

$$M = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} = 1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1}$$

$$M \leqq m$$

$\downarrow$

wyd. procesu odwracaln. > nieodwr.

---

zatem ~~dla~~ odwracalnych:

$$M = f_c(\vartheta_1, \vartheta_2)$$ jeśli przyjmiemy temperaturę według prawa B.Ch.

to samo

idealna maszyna gazowa dałaby:

$$\frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \qquad \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

można to równanie także odwrócić i wyjść od mierzenia temperatury która by odpowiadała

gazowi idealnemu pod bezwzględna

$$\frac{\varphi_1}{T_1} = \frac{\varphi_2}{T_2}$$ jeśli ciepła czynn. podlonsti ~~[illegible]~~ + oddane −

$$\frac{\varphi_1}{T_1} + \frac{\varphi_2}{T_2} = 0$$

O mierzeniu temperatury.

Dawny sposób:
Za pomocą rozszerzania się ciał. Ale cóż kiedy one w różny sposób się rozszerzają?

Zwykle używa się Hg bo „ono rozszerza się najrównomierniej z temp."

To jest nonsensem jeśli się nie poda innej definicyi temperatury.

Rozprężanie gazów stosunkowo małe różnice, np. przynajmniej dla gazów trudno się skraplających

0° – 100° dla	powietrza	0·36654	0·36706
	N_2	0·36682	
	H_2	0·36678	0·36613
	CO	0·36667	0·36688
	CO_2	36896	37099
		przyrost ciśnienia, jeśli objętość const	przyrost objętości

więc najlepiej ↑ *mało różnice,

dla tego skonstruowało się termom. powietrzne mierzące ciśnienie || w termometrze stan barom. musi być znany

Jolly etc.

Porównanie z termom. rtęciowemi (Regnault, Recknagel, etc. Physik. tech. Reichsanstalt)

N.p. teraźniejsze najlepsze termom.^{t} (Jena)

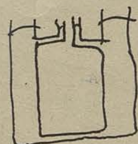
	T-t
0°	0·000
50°	-0·107
100°	0·000
150°	+0·10
200°	-0·04
250°	-0·63
300°	-1·91

więc wogóle mało tylko różnice

co prawda że to odnosi się nie do rtęci samej ale w naczyniach szklanych

Rozszerzalność rtęci samej: Dulong × Petit i inni:

0°–100°	1813
~~50~~–60°	: 18194
90°–100°	: 18253
200°	: 18432
300°	: 18653



przybliżenie $\frac{1}{55}$ od 0°–100°

18

Ale to jeszcze nie wystarczy, szczególnie w niskiej temp. coraz znaczniejsze różnice między gazami, wreszcie skroplenie. Co wtedy?

Ale na ogół prawie co do wydajności procesów których można opisać bez podziałki bezwzględnej temperat.

Kelvin (1854)

wydajność = $f(t_1, t_2)$

~~$\frac{\theta_1}{T_1} = f \frac{\theta_2}{T_2}$~~

$1 - m_1 = \frac{\theta_2}{\theta_1}$

$1 - m_2 = \frac{\theta_3}{\theta_2}$

N. p. między 0° i 100°: $1 - m_0^{100} = \frac{\theta_1 - 100}{\theta_1} = 1 - \frac{100}{\theta_1}$

$m_0^{100} = \frac{100}{\theta_1}$ z tego już otrzymujemy θ_1

50° – 100°

$m_0^{50} = \frac{50}{\theta_1}$

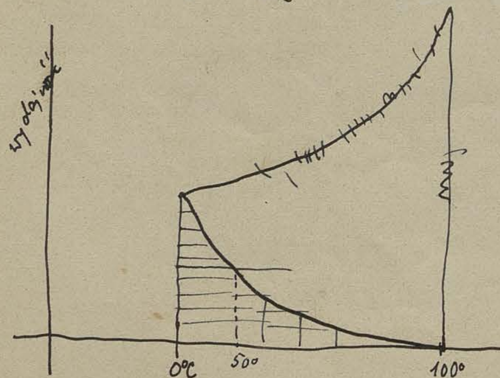
etc.

Naturalnie nie byłby dokładne sposobem mierzenie wydajności wszystkich procesów doświad. Wiele lepiej użyć np. dokładnych mierzeń stanu gazu (według dowolnej skali) i z tego obliczyć wydajność i zredukować dowolną podziałkę na tę bezwzględną.

Pokazało się że podziałka gazowa (manom. H₂) nadzwyczaj dokładnie (na $\frac{1}{10}°$) równa z bezwzględną, (że zatem także taki gaz bardzo dokładnie $pv = R\theta$)

to wynika mianowicie z doświadczeń Joule–Thomson

Według Guillaume Bureau international des poids et mes. różnica t_H i ... $< \frac{1}{100}°$



według Chappuis ~~$\alpha_{H_2} = 0.0036624$~~ $-273^\circ 04$ // różnicy $N_2 - H_2$ nieznaczne a N_2 wygodniejszy 19

Termometr gazowy H_2 teoretycznie najlepszy ale w praktyce niewygodny, zatem 15

więcej w używaniu termom. rtęciowe.

~~Najważniejsze trudności: wszystko naczyniem szkło~~

1). Kalibrowanie

2). Oznaczenie punktów fundamentalnych

α). przy lód z czystej wody roztopiony lub drobno potłuczony, zupełnie zamięszać

β). nie do wody — ona czasem znacznie przegrzana tj. do kilkustopniowe

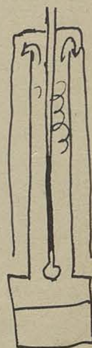
tylko do pary i przy tem uważać na promieniowanie więc

poprawka wskutek barometru

720 98·494

740 99·256

760 .. 100°



Przy tem trudność wskutek zmian stanu (thermische Nachwirkung)

* Naczynie rozszerza się jak szkło

więc $(\alpha - \beta)\,t$ szczegółów w rachunku — wpływ tego nieregularne zmiany

bo: nie jest dowolną rzeczą czy robi się α najpierw czy β

Jeśli temp. θ_1 potem się ogrzeje na θ_2 i znów zanurzy w to samo ciało, to tem wskazuje

niżej (depresya) przybliżenie przez $(\theta_2 - \theta_1)^{2}$] (do 100° aż na 0·5°)

później jednak znów stałe podnoszenie i to większe

Zatem: najpierw 100° potem 0° } i $\frac{1}{100}$ tj. długości $= 1^\circ$

wogóle przy każdem mierzeniu temp. najprzód wyższa temp. potem lód i tę temp.

l_t l_0

$l_t - l_0$). należy jeszcze pomnożyć. $(1 + \frac{\Delta}{100})$ gdzie Δ = depresya po gotowaniu

20

Schott – Jena Weber – Berlin – 1885 badania szkieł

jakość termom. – zależna od składu, najgorsze te które równe ilości Na i K

N. p.	SiO_2	Na	K	ZnO	Al_2O_3	CaO	Δ
XVII	69.0	15.0	10.5		5.0		1.050
Thüringer Glas	66.7	12.7	10.6		0.5	8.7	0.66
~~Angielskie~~							0.06
XVI III	67.5	14.0	–	7.0	2.5	7.0	
~~XVIII 52.0 9.0 30.~~							0.04

po ogrzaniu na 300° tak przy mierzeniu

mogą wynosić kilka nawet stopni

Dobre stosunkowo angielskie Pb szkła

francuskie bez K

najgorsze Thüringer (Na i K)

zatem 65% $\%$

Wyższe temper. wszystkie rtęciowe ~~aż do~~ { –390 350°

jeśli napełnione N_2 aż do 550°

Pyrometria, mnóstwo sposobów

Jedyny sposób racjonalny otrzymania podziałki

Termom. gazowy

trudności: naczynia nietopliwe

porcelanowe: Deville et Troost 1857–82

Holborn & Wien 1892

zawsze nieszczelne

platynowe przepuszczają H_2

Wielka niepewność dawniejszych rezultatów

N. p.	Violle 1879	Holb. Wien 92	
Ag	954	971	
Au	1045	1072	1063.5 Phys. T. R.
Cu	1054	1082	
Pd	1500	1587	
Pt	1775		1710° (Harker)

teraz w Phys. T. R. używają Pt – Ir napełnione N_2, których obliczają do najlepsze rezultaty

metoda optyczna: mierzenie gęstości za pomocą współczynnika załamania

metoda interferencyjna

w drugiej rurze gaz można rozrzedzić aż do tego samego stopnia

Opór elektryczny

Callendar & Griffiths bardzo wydoskonalili metodę tę używając Pt i porównywając bodyżym dokładnie 1891 aż do 600° z termometrem gazowym. Najlepsza metoda aż do 1000°

Termoelektr. Le Chatelier: Pt — Pt Ir } bardzo wygodn
Pt — PtRh } szczególnie to że temperatury w miejscach pośrednich obojętne, tylko miejsca zlutowan

Dla niskich temp.
podobne trudności, nawet jeszcze większe bo gazy się skraplają
możliwe przetoczyć tylko zwykle H_2 termom. aż do jakichś −200°
poniżej już może błędy wskutek nierówności α
wreszcie osiąga punkt skraplania, wtedy H_2 pod niższem ciśnieniem może jeszcze być użyte.
Teoretycznie wystarczyłoby użyć jakiejś podstawki dowolnej i wyrazić dokładne równanie H_2 zależnie od p, v, θ i obliczyć skalę termodynam. — ale oczywiście trudności doświadcz. nieprzezwyciężone.

termom. H_2 ... −252°
Pt ... −238° } Extrapolacya
PtRh −246°

22

Więc dla zmian kołowych odwracalnych: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$

$\frac{\partial(\varphi\chi)'}{\partial y} = \frac{\partial(\psi\chi)'}{\partial x}$

w ogólnym przypadku dQ zależy od większej ilości zmiennych (v, T etc.) więc znaczy

to że $\frac{dQ}{T}$ = całkowitą różniczkę (tych zmiennych)

$= dS$

Jeśli $S = f(x, y)$

to $dS = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy$

czy $\varphi(x,y) dx + \psi dy = dF$?

$y^2 dx + xy\, dy = ?$

$\frac{\partial(xy)}{\partial y} = x \quad \frac{\partial y^2}{\partial x} = 0$

$xy^2 dx + x^2 y\, dy = d\left(\frac{x^2y^2}{2}\right)$

Zastosowania

Supponujemy nadto że $dW = p\, dv$

$dQ = dU + A p\, dv$

i że stan ciała zależy tylko od dwóch zmiennych niezależnych (x, y)

$\operatorname{tg} y\, dx + \frac{x}{2} dy$

czy otrzymamy p, v, θ tym czasem dowolne

$p v = R\theta$

$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta$

$2x \sin y\, dx + x^2 \cos y\, dy$

są zawarte 2 wielkości niewiadome: U i S, wyróżnować

$$\delta Q = \overbrace{\delta_x Q + \delta_y Q}\ dx + \ dy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + A p \frac{\partial v}{\partial x} dx + A p \frac{\partial v}{\partial y} dy$$

$$\frac{1}{T}\left(dx + — \right) = \frac{\partial S}{\partial x} dx + \cdots$$

$$\delta_x Q = \frac{\partial U}{\partial x} + A p \frac{\partial v}{\partial x} = M = T \frac{\partial S}{\partial x} \qquad \Big| \quad \frac{\partial}{\partial y}$$

$$\delta_y Q = N = \frac{\partial U}{\partial y} + A p \frac{\partial v}{\partial x} = N = T \frac{\partial S}{\partial y} \qquad \Big| \quad \frac{\partial}{\partial x}$$

$$\frac{1}{T}\delta_x Q = \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$\frac{1}{T}\delta_y Q = \frac{\partial S}{\partial y}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = A\left(\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right)$$

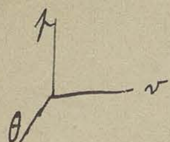
$$= \frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$= \frac{1}{T}\left(M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x}\right)$$

$$M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} = A T \left(\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right)$$

przy tem zawsze trzecia zmienna uważana jako stała, dlatego $\frac{\partial}{\partial ..}$

powierzchnia $p\,v\,\theta$



$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp$$

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v dp$$

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v d\theta + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta dv$$

przy tem: $\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p}$ naturalnie ponieważ tylko odwracamy $\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dx}}$

$\frac{dy}{dx} = \operatorname{tg}\alpha$ $\quad \frac{dx}{dy} = \operatorname{ctg}\alpha$

ale explicite dowieść można tego wstawiając np. $d\theta$ z drugiego do pierwszego

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v dp + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp$$

$$1 - \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p = 0 \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = 0$$

$\therefore$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial \theta}{\partial v}\right)_p} \qquad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_v$$

i tak samo 2 $\qquad$ 2 inne równania

} to wynika z tego że gdy $dv = 0$ postawimy
$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp + \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p d\theta$
$\left(\frac{dp}{d\theta}\right)_v = - \ldots$

także geometrycznie

przy tem: $\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p$ = spółczynnik rozszerzalności cieplnej $= \alpha$ | bo v = objętość odpow. 1 gr.

$$v = v_0 (1 + \alpha t)$$

$$\frac{\partial v}{\partial \theta} = v_0 \alpha$$

$\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v$ = spółczynnik rozprężalności termicznej $= \beta$

$-\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)$ = spółczynnik ściśliwości $= \kappa$

$$v = v_0 (1 - \kappa p)$$

a sprowadzając to do równania: $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v}$

$$\kappa = \frac{\alpha}{\beta p}$$

$$\kappa p = \frac{\alpha}{\beta}$$

Mając 3 zmienne do dyspozycji:

I). $x = T$, $y = v$ II). $x = T$, $y = p$ III). $x = v$, $y = p$

~~$\delta\varphi = c_v\, dT + A p\, dv = dU + A p\, dv$~~ [illegible]

$c_v = \frac{\partial U}{\partial \theta}$

$N = \frac{\partial U}{\partial v} + Ap$

$\frac{\partial c_v}{\partial v} = \frac{\partial N}{\partial \theta} - \ldots$

I). $d\varphi = M\, dT + N\, dv$ $M = c_v$ = ciepło właściwe przy stałej objętości

wstawiając do ostatniej formułki

$$\cancel{M} - N = AT\left(\cancel{\frac{\partial p}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x}} - \frac{\partial p}{\partial T}\right)$$

$$N = AT\frac{\partial p}{\partial T}$$

Clapeyron! „latente Ausdehnungswärme"

~~$M\frac{dT}{T} + N\frac{dv}{T} = dS$~~

~~$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{M}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{T}\right)$~~

~~$\frac{1}{T}\frac{\partial M}{\partial v} = -\frac{N}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial N}{\partial T}$~~

$$= -\frac{A}{T}\frac{\partial p}{\partial T} + \frac{A}{T}\frac{\partial p}{\partial T} + A\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\frac{\partial M}{\partial v} = AT\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial v}(C_v)_T = AT\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\delta\varphi = C_v\, dT + AT\frac{\partial p}{\partial T}\, dv$$

II). $\delta\varphi = M\, dT + N\, dp = dU + Ap\, dv$

$$\frac{\delta\varphi}{\delta T} = M = \frac{\partial U}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

$$\frac{\delta\varphi}{\delta p} = N = \frac{\partial U}{\partial p} + Ap\frac{\partial v}{\partial p} = T\frac{\partial S}{\partial p}$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial T} = A\frac{\partial v}{\partial T} + \cancel{Ap\frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial T}} - \cancel{Ap\frac{\partial^2 v}{\partial p\,\partial T}}$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial T} = \cancel{T\frac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial p}} - \cancel{T\frac{\partial^2 S}{\partial p\,\partial T}} - \frac{\partial S}{\partial p} =$$

$$= -\frac{N}{T} = A\frac{\partial v}{\partial T}$$

$$N = -AT\frac{\partial v}{\partial T}$$

$$\delta\varphi = C_p\, dT - AT\frac{\partial v}{\partial T}\, dp$$

$$\frac{\partial}{\partial p}(C_p)_T = -AT\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \cancel{-A\frac{\partial v}{\partial T}} - AT\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} + \cancel{A\frac{T}{T}\frac{\partial v}{\partial T}}$$

III). $\delta Q = M\,dv + N\,dp$

$$dS = M\frac{dv}{T} + N\frac{dp}{T} \qquad \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{M}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{N}{T}\right)$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{M}{T^2}\frac{\partial T}{\partial p} = \frac{1}{T}\frac{\partial N}{\partial v} - \frac{N}{T^2}\frac{\partial T}{\partial v}$$

$$\delta Q = M = \frac{\partial U}{\partial v} + Ap = T\frac{\partial S}{\partial v}$$

$$\delta Q = N = \frac{\partial U}{\partial p} = T\frac{\partial S}{\partial p}$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial v} = A = \underbrace{\frac{\partial T}{\partial p}\frac{\partial S}{\partial v} - \frac{\partial T}{\partial v}\frac{\partial S}{\partial p}}$$

$$= \frac{M}{T}\frac{\partial T}{\partial p} - \frac{N}{T}\frac{\partial T}{\partial v}$$

$$\left[N = M\frac{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} - \frac{AT}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p} = M\underbrace{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}_{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right.$$

$$\left. = M\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right]$$

Zamiast trzech zmian niezależnych możemy sobie wyobrazić że te 3 obliczenia odnoszą się do tej samej zmiany.

I). $\delta Q = C_v\,dT + AT\frac{\partial p}{\partial T}dv$ | C_p

II). $\delta Q = C_p\,dT - AT\frac{\partial v}{\partial T}dp$ | C_v

$$\delta Q = AT\,\frac{C_p\frac{\partial p}{\partial T}dv + C_v\frac{\partial v}{\partial T}dp}{C_p - C_v}$$

III). $\delta Q = AT\frac{C_p}{C_p - C_v}\frac{\partial p}{\partial T}dv + AT\frac{C_v}{C_p - C_v}\frac{\partial v}{\partial T}dp$

$M = \dots \quad N = \dots$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{v C_p}{\frac{\partial v}{\partial T}}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{p C_v}{\frac{\partial p}{\partial T}}\right) = 1$$

26 Zastosujmy II do takiej przemiany przy której v zostaje stałe

otrzyma się $\delta Q_v = C_v dT = C_p dT - AT \frac{\partial v}{\partial T} dp_{v=const}$

$$\therefore \quad C_p - C_v = AT \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = AT \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p^2}{-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = -AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2 \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -AT \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}$$

lub $\left\{ \delta Q_{p=const} = C_v dT + TA \frac{\partial p}{\partial T} dv_{p=const} = C_p dT \right.$

~~$= AT\, \partial v$~~

Zatem III:

$$\delta Q = C_p \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} dv + \frac{C_v\, dp}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v} = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + C_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

Różnica ciepła właściwego C_v, C_p dla ~~ciał~~ izometrycznych ciał

$$C_p - C_v = AT . \alpha \beta . p v \qquad \beta = \frac{\alpha}{k . p}$$

$$= AT \frac{\alpha^2}{k} v = \frac{AT\alpha^2}{k\rho} = C_v(k-1) \qquad k = 1 + \frac{AT\alpha^2}{k\rho C_v}$$

Dla gazów idealnych $\alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{pv}$

$pv = R\theta$

$v = \frac{RT}{p}$ $\qquad \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{pv}$ $\qquad C_p - C_v = \frac{ATR^2}{pv} = AR$

$= A \frac{p}{T\rho}$

Wogóle k zawsze dodatni zatem $C_p > C_v$

$(C_p - C_v)\rho = A\frac{p}{T}$ $\qquad \rho : \rho' = \mu : \mu'$ ↑ ciężar cząsteczkowy

~~zatem~~ zatem C_p różnica ciepła potrzebnego do ogrzania 1 cm³ gazu (przy p i v) = const. ~~właściwego odniesiona do równych objętości~~

W. Atmosfer dla powietrza:

	C_v	~~c_p~~
O_2	0·1568	0·2190
N_2	0·1741	0·2449
H_2	2·4369	3·4294
powietrze	0·1704	0·2392
CO	0·1734	0·2445
CO_2	0·1490	0·1943

~~Np~~. ~~Dla~~ ~~cieczy~~ ciał ciekłych i ~~stałych~~ stałych różnica mała

N. p. rtęć $\alpha = \frac{1}{5500}$ $k = 0·000004$ w Atmosph. $= \frac{0·000004}{76 . 13·6 . 980}$

$\rho = 13·6$

$$C_p - C_v = \frac{273 . \quad 980 . 10^3}{42 . 10^6 . 13·6 . 4 . 10^{-6} . (5500)^2} = \frac{273}{42 . 13·6 . 4 . (5·5)^2 . \cancel{10^6}}$$

$$= \frac{280}{2000 . 30 . \cancel{10^6}} = 5 . 10^{-3} = 0·0052$$

$k = 1·18$ ~~0·0278~~ ~~0·0321~~

$C_p = 0·0332$ więc różnica nieznaczna ~~$C_p = 0·00$~~ ~~0·0383~~

~~Eter~~ ~~β~~ k $= 0·00011 . 10^{-6}$

Eter $\alpha = 0·0015$

$(C_2H_5)_2O$ $\rho = 0·736$

$$\frac{273 \quad (0·0015)^2 . 10^6}{42 . 10^6 . 0·74 . 0·00011}$$

$$= \frac{273 \quad 2·25}{42 . 0·81 . 10^2} = \frac{13}{0·81 . 10^2} = 2 . 10^{-1}$$

$c_p = 0·529$

$c_v = 0·358$

H_2O $k = 0·000051$

$\alpha =$	
−0·000061	0°
+0·00025	25°
+0·00045	50°

z tego:

1	1·0016	1·0042	c_p
0·9995	0·9918	0·9684	c_v
0°	25°	50°	

28 Ciepła stałe

~~Cu (Regnault) Fe (Stal) ([illegible]) $\frac{kg}{mm}$~~ $\cdot \frac{10^{-2}}{1000, 980}$

~~$k = 0{\cdot}000127$ $0{\cdot}0000632$~~

~~$\alpha = 0{\cdot}000049$ $0{\cdot}000037$~~

~~$\rho = 8{\cdot}88$ $7{\cdot}82$~~

~~[illegible] $\frac{kg}{mm^2}$~~

Fe : $k = 1{\cdot}008$

Ag : $1{\cdot}029$

$c_p = 0{\cdot}0919$ $0{\cdot}1181$

$c_v = 0{\cdot}0905$ $0{\cdot}1162$

À propos: Prawo Dulong-Petita: wszystkie ciała elementarne (1819) mają równe ciepło atomowe

N. p.	ρ	c	
Li	7·01	0·9408	6·59
Na	23	0·2934	6·74
K	39·03	0·1655	6·46
P	30·96	0·1895	5·87
Fe	55·9	0·1138	6·36
Cu	63·18	0·0935	5·91
Ag	107·66	0·0570	6·14
Au	196·7	0·0324	6·37
Pb	206·4	0·0314	6·48

~~[illegible]~~ Diament	C	11·97	0·1128	t = 11 1·35
			0·4589	t = 985 5·49
	B	10·9	0·2382	t = 27 2·60
			0·50	ca 1000 5·45
	Si			t = 22 4·80
				t = 232 5·74

Relacye :

$$\frac{\partial}{\partial v}(C_v)_T = AT\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v \qquad \frac{\partial}{\partial p}(C_p)_T = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$

Dla gazów idealnych, $v = \frac{RT}{p}$

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} \qquad \frac{\partial^2 v}{\partial T^2} = 0 \qquad \frac{\partial}{\partial p}(C_p) = 0$$

Tak samo: $\frac{\partial}{\partial v}(C_v) = 0$

Ponieważ u gazów idealnych $C_p = C_v + RA$

więc $\frac{\partial}{\partial p}(C_p) = \frac{\partial}{\partial p}(C_v)$ ~~etc~~

więc $\frac{\partial}{\partial v}(C_v)_T = \frac{\partial}{\partial p}(C_v)_T = 0$

ale co do $\frac{\partial}{\partial T}(C_v)$ nic nie można wnioskować? Wogóle mała zmienność u gazów jak H_2, O_2 ~~N~~

ale większa n.p. u CO_2 ~~[illegible]~~ : $C_p =$ 0·1952 .... 0° | 0·3364 C_2H_4
0·2169 .... 100° | 0·4189 (Ethylen)

~~N_2O~~ i

Przemiany adiabatyczne | można je nazwać także izentropicznemi bo entropia nie zmienia się: $\frac{\delta Q}{T} = 0$ tylko jeśli $\delta Q = 0$

$$0 = C_v\,dT + AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)dv$$

$$0 = C_p\,dT - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)dp$$

$$0 = \frac{AT}{C_p - C_v}\left[C_p \frac{\partial p}{\partial T}\,dv + C_v \frac{\partial v}{\partial T}\,dp\right]$$

$$dT = -\frac{AT}{C_v}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)dv$$
$$= +\frac{AT}{C_p}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)dp$$

} Interesujące bo można sprawdzić d.s.w.

- - - - - - - -

W zastosowaniu do gazów idealnych nic nowego ale n.p. do cieczy i ciał stałych

Zmiany temp. przy adiabat. zgęszczeniu i rozprężaniu wprawdzie zwykle dosyć nieznaczne bo u nich ~~[illegible]~~ $\frac{\partial v}{\partial T}$ dosyć małe || $dT = \frac{AT\alpha}{C_p \rho}\,dp$

30 Np. H_2O : ~~50° α = 0·00045~~

10° : $\alpha = +0·000087$

$$dT = \frac{283 \cdot 0·000087}{42 \cdot 10^6} \cdot [10^6 \text{ dyn.}]$$

jeśli ↑ w atmosferach

$= 57 \cdot 10^{-4} = +0·00057°$ po atmosf.

Doświadczenia Joule'a: skutek podwyższenia ciśnienia o 24·34 Atm.:

T:	obliczone ΔT:	obserwow.
1·2°C	−0·0069	−0·0083
5°	+0·0025	+0·0044
11·69	+0·0193	+0·0205
30°	+0·0547	+0·0544

← ciekawe nieprawidłowości

podobnie musiałby się zachowywać AgJ

Interesujące doświadczenia Dreckera Wied. Ann. 20

Nad rozprężaniem przy otwarciu kurka w Piezometrze Örsteda, użył cieczy samej jako substancji termometrycznej zatem sposób obserwacji trochę podobny do metody używanej u gazów (Clement - Desormes)

~~...~~ mógł być dosyć znaczne:

~~Eth~~ Eter 0°: $\alpha = 0·0015$

$\rho = 0·736$

$$\frac{273 \cdot 0·0015 \cdot 0·736}{42 \cdot 10^6 \cdot 0·529} \cdot 10^6 = \frac{7}{8} \cdot \frac{3 \cdot 273}{422} \cdot 10^{-4}$$

$= 0·0136°$ po Atm.

Podobnie u ciał stałych (drutów)

Ale z uwzględnieniem trudniejszej operacji, Kelvin: ciągnienie drutów

Właściwie należy odwrócić rachunek ab ovo

$\delta Q = dU + A P dx$ $\quad f(T, P, x) = 0$

$\frac{\delta Q}{T} = dS$

↓ ciągnienie ~~...~~ $\quad$ ↑ nieznane prawo Hooke'a

x = długość 1 gr drutu

$\frac{1}{x}$ = masa 1 cm = δ

$$x - x_0 = x_0 \alpha(\vartheta - \vartheta_0) + \frac{P x_0}{Eq}$$

Rachunek będzie zupełnie analogiczny tylko że x na miejscu v

Praca tylko przez ciągnienie bez ciśnienia zewnętrznego

$$dT = -\frac{AT}{C_1}\frac{\partial x}{\partial T}dP \qquad \frac{1}{x}\frac{\partial x}{\partial T} = \alpha$$

$$\frac{\partial x}{\partial T} = \alpha x = \frac{\alpha}{6}$$

$$= -\frac{AT\alpha P}{C6}$$

Formułka Thomsona

Doświadczenie Edlunda bardzo niedokładne, bo trzeba mierzyć wszystkie te wielkości przy tym samym kawałku, co dopiero zrobił Haga (Wied. Ann. 15, 1882)

Np. drut stalowy

$\alpha = 0{\cdot}0_4 1156$

$T = 290$

$P = 21{\cdot}715$ kg. 980

$6_{cm} = 0{\cdot}00014053$ kg

$c_p = 0{\cdot}1130$

$$dT = -\frac{290 .\ 21{\cdot}7 .\ 0{\cdot}00001156}{42.10^6 .\ 0{\cdot}113 .\ 0{\cdot}0001405} . 980$$

$$= 0{\cdot}1047^\circ$$

Zestosowanie: obliczyć ciepło właściwe odpowiadające wodzie ściśniętej, tak że ciągle znajduje się w na granicy ~~funkcji~~ ~~topnienia~~ krzepnięcia

Zależność: J. Thomson dT dla lodu $=$ ~~0·78~~ $0{\cdot}0078$. Atm

$c_x = 0{\cdot}631$

$c_p = 0{\cdot}480$

woda: $\alpha = -0{\cdot}0_4 61$ | lód: $+0{\cdot}0_3 166$

$$dT = \frac{0{\cdot}0078 .\ 10^{-6}}{B}\,dp$$

$$\delta\varphi = C_p\,dT - AT\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)dp = \left[\ldots\right]dp$$

$$= \left[C_p - AT\frac{\frac{\partial v}{\partial t}}{B}\right]dT$$

$$\frac{273 .\ 0{\cdot}61 .\ 10^{-4}}{0{\cdot}0078 .\ 10^{-6} .\ 42.10^6} = 4{\cdot}7 .\ 10^{-2}$$

$= $ ~~0·945~~ $0{\cdot}953$

34 Dla idealnych gazów zwykle praca adiabatycznego rozprężania

Zboczenia gazów od idealności skonstatowane po pierwszy raz przez Joule-Thomson

Polega na zjawisku nieodwracalnem

Rozprężanie odwracalne n.p. gaz zawarty w ~~szklan~~ cylindrze poruszający tłok:

w każdej chwili prawie równowaga, jeśli prężność większa o Δp to porusza się w jednym kierunku, jeśli zewnętrzne ciśnienie to odwrotnie. [albo drut rozciągnięty] Na tem polega „odwracalność".

Inne rodzaje zjawisk nieodwracalne n.p. wypływ gazu z większego ciśnienia do mniejszego jeśli różnica skończona. Ciśnienie ~~..~~ niższe nieznacznie wzrośnie nie o Δp lecz o skończoną wielkość ~~..~~ aby odwrotny ruch nastąpił.

[Tego rodzaju n.p. ~~wypływanie~~ zjawisko adiabatyczne ~~p~~ w metodzie Clement-Desorme.]

Ciepło zużyte nie czyni zadość formułce $\frac{\delta Q}{T} = dS$

Tylko pierwsza zasada się stosuje: $\delta Q = dU + Ap\,dv$

$$Q = U_1 - U_2 + \int Ap\,dv$$

~~Obliczenie całkowitej pracy~~ Dwa doświadczenia Joule'a

1). Powietrze zgęszczone [22 Atm] wypływa z naczynia na ~~p~~ zewnątrz

Jeśli wszystko adiabatycznie to mamy,

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^k = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$$

[jeśli otwór wypływowy duży znaczny, więc mała prędkość więc energia kinetyczna zaniedbana]

Praca całkowita $= \int p\,dv = \dots$

gdzie ~~p~~ p = chwilowe wewnętrzne ciśnienie

~~Gdyby go także tłok obliczyć: objętość pierwotna:~~ v_0

$$Q = U_1 - U_0 + \int \dots \qquad = 0$$

Próba: Mówiliśmy że ~~gazy~~ zmiany adiabat. = izentrop.?

$$\frac{\theta}{\theta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}$$

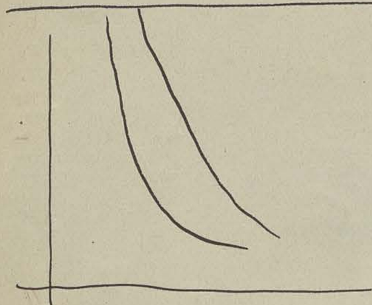
$$\lg \frac{\theta}{\theta_0} = (k-1) \lg \frac{v_0}{v}$$

$$S = S_0 + \underbrace{\left[C_v(k-1) + R\right]}_{=0} \lg \frac{v_0}{v}$$

$$C_p - C_v = R$$

więc ostatnie prawda.

Krzywe izentropiczne = adiabaty



Wróćmy do naszych równań:

$$\frac{\partial U}{\partial T}dT + \frac{\partial U}{\partial v}dv + A p\, dv = M dT + N dv$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = M = C_v \qquad \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{M}{T}$$

$$\frac{\partial U}{\partial v} + A p = N = AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) \qquad \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{N}{T} = A\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T + Ap\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T =$$

$$dU = C_v\, dT + \left[AT\frac{\partial p}{\partial T} - Ap\right]dv$$

Kirchhoff

$$U = \int_{T_0}^{T} C_v\, dT + A\int \left[T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right]dv$$

A tak samo w gazach x, y pierwotnych

$$dS = \frac{C_v}{T}dT + A\frac{\partial p}{\partial T}dv$$

$$S = \int$$

Clausius podobnie gdy $p\,T$ zmienne niezależne:

$$dU = \left(C_p - Ap\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT - A\left(T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T}dT - A\frac{\partial v}{\partial T}dp$$

Zastosujmy do gazów idealnych: $pv = RT$

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v}$$

$$dS = C_v\frac{dT}{T} + R\frac{dv}{v} \qquad S = S_0 + C_v \lg\frac{T}{T_0} + R\lg\frac{v}{v_0}$$

$$dU = C_v\, dT \qquad U = U_0 + C_v(T - T_0)$$

A podobnie: $S = S_0 + C_p \lg\frac{T}{T_0} - R\lg\frac{p}{p_0}$

$$U = U_0 + (C_p - R)(T - T_0)$$

Takie wartości gdy $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$:

$$\therefore\ AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - Ap = 0$$

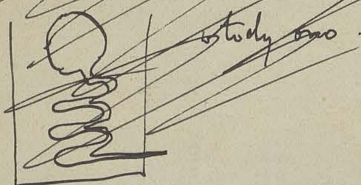
$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \frac{p}{T^2} = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right) = 0$$

$$\frac{p}{T} = f_1(v) \quad = \text{Ch.}$$

Ciepło i właściwe stałe $N.\,p.$ według danej formuły przybliżenia: $U = U_0 + \int_{T_0}^{T} C_p\, dT$

~~Wyobraźmy sobie teraz przestrzeń przedzieloną przez $\frac{dt}{2}$ na wszystkie~~



~~wtedy ono~~

$$\int \dots = \frac{p_0 v_0}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}\right] = \frac{R(\theta_0-\theta_1)}{k-1}$$

Ona została wykonana kosztem ciepła gazu, ale jaki mechaniczny skutek?

Zewnętrzna atmosfera ~~od~~ odsunięta o $(v_1 - v_0)$ więc praca $p_1(v_1-v_0)$ ↘ bo zewnętrzne ciśnienie stałe

$$= R\theta_1\left[1-\frac{v_0}{v_1}\right]$$

Różnica $\frac{R}{k-1}\left[\theta_0-\theta_1-(k-1)\left(1-\frac{v_0}{v_1}\right)\theta_1\right]$

$$= \frac{R\theta_0}{k-1}\left[1-\left[1-(k-1)\left(1-\frac{v_0}{v_1}\right)\right]\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}\right]$$

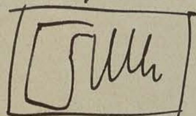
Np. $1-\frac{v_0}{v_1}=\delta$

$$\frac{R\theta_0}{k-1}\left[1-\left[1-(k-1)\delta\right](1-\delta)^{k-1}\right]$$

$$= \frac{R\theta_0}{k-1}\Big[1-\underbrace{\left[1-(k-1)\delta\right]\left[1-(k-1)\delta+\binom{k-1}{2}\delta^2\dots\right]}_{2(k-1)\delta+\dots}\Big]$$

Ona idzie na wytworzenie energii kinetycznej i ażeby nie powstała energia kinetyczna ciśnienie zewnętrzne musiałoby w każdej chwili być prawie równe wewnętrznemu.

Jeśli jednak wzajemnie izotermicznie, ~~[illegible]~~ przeprowadzając gaz przez watę — wtedy ogrzewanie kontrolowane przez ciepło pochłonięte



$\delta Q =$

zaniedbujące energię kinetyczną

$$Q = U_2 - U_1 + A\,p\,(v_2-v_1) \neq A\,p\,(v_2-v_1)$$

z czego Joule obliczył A

ciśnienie spada ... ~~[illegible]~~

Inny przykład: ~~wypływ~~ (adiabat.) w naczyniu wypróżnionem

p_1 | $p=0$

$$W=0$$

$$Q = U_2 - U_1 = A\int\left[T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right]dv + C(T_2 - T_1) = 0$$

$$p = \frac{RT}{v} \qquad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v}$$

(całka) $= 0$, zatem także $(T_2 - T_1) = 0$

Ale to odnosi się naturalnie tylko do całości gazu, części oddzielne różne temp., razem $= 0$.

Doświadcz. jednak nie może być b. dokładne, tę drogą małą anomalię trudno wykryć

Dlatego lepsza inna metoda: Joule – Thomson (1854)

Przepływ stateczny

zatyczka z waty

p_1, v_1 → p_2, v_2

Praca zewnętrzna:

przy dgr. powietrza:

$p_2 v_2 - p_1 v_1$ + zmiana energii kinet.

$$= \frac{1}{2}(V_2^2 - V_1^2) \qquad V_2 : V_1 = v_2 : v_1$$

$$= \frac{1}{2}V_1^2\left[\left(\frac{v_2}{v_1}\right)^2 - 1\right]$$

może być zrobiona dowolnie małą zmniejszając V_1

~~Jeśli wszystko adiabatu~~

na element dx przypada zmiana $\begin{cases} dp, \\ dv \end{cases}$ zatem $dW = d(pv)$

~~$A\int\left[T\frac{\partial p}{\partial T} - p\right]dv + p_2 v_2$~~

$$A\left\{\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right]dv + d(pv)\right\} + c\,dT = dQ$$

$$A\left[T\frac{\partial p}{\partial T}dv - v\,dp\right] + c\,dT = dQ$$

~~$$dT = \frac{A}{c}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv - v\,dp\right]$$~~

~~$$T_2 - T_1 = \frac{A}{c_v}\int\left[\quad\right]$$~~

~~$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{R}{v}$$~~

~~Jeśli $pv = RT$~~

starannej mierzymy [illegible] p do [illegible] tam p i v wszystkich wyrazów przy tym dostawa zarazem [illegible] [illegible] [illegible] (w związku z niedokładnością)

Dogodniej wyrazić przez dp, dT: lepiej wypisać wprost dla z równania $\left(C_p dT - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)dp = dU + Apdv\right)$

$$-A\left[T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right]dp + A\left[C_p - p\frac{\partial v}{\partial T}\right]dT + Ad(pv) = d\varphi$$

$$-A\left[T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right]dp + AC_p\,dT = d\varphi$$

$\delta Q = dU + Apdv = C_p dT - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)dp$

$\delta U = C_p dT - AT\frac{\partial v}{\partial T}dp - Apdv + Ad(pv) = 0$ $+ Avdp$

$C_p dT - T\left[\frac{\partial v}{\partial T} - v\right]dp$

$dU = \left(C_p - Ap\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT - A\left(T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp$

$= TdS + Tv\,dp$

$C_p dT - Apdv - AT\frac{\partial v}{\partial T}dp + Apdv + Avdp = 0$

Jeśli ściśle adiabatycznie, to:

$$C_p\,dT = \left[T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right]dp$$

$$C_p(T_2 - T_1) = \int_{p_1}^{p_2}\left[T\frac{\partial v}{\partial T} - v\right]dp$$

Jeśli Boyle-Charles to $= 0$

Tymczasem według doświadczeń: $p_2 = 1$ Atm

$p_1 =$	1·43,	2·26	~~8·18~~ 5·36 Atm	(przy 15°C)
$T_2 - T_1 =$	0·108	0·363	1·14°	

A jeszcze więcej dla CO_2

dla H_2 nieznaczne

więc przybl. ↑ $T_2 - T_1$ prop. $p_2 - p_1$

przy różnych temperaturach między 0° i 100° dało przybliżony rezultat:

$$\Delta T = \frac{\alpha}{T^2}\Delta p \qquad \frac{\alpha}{273^2} = 0·28 \text{ dla powietrza}$$

$$\Delta T = 0·275\left(\frac{273}{\theta}\right)^2\Delta p \qquad 1·39 \quad CO_2 \leftarrow 1·18°$$

Dalsze doświadczenia:
Natanson Wied. Ann. 31 (1887)
Kester Physik. Zeitschr. 6, p. 44 (1905)

Gdyby to było dokładnie, to musiałby obliczyć poprawkę przy prawie B.Ch.:

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v = \frac{\alpha}{T^2}C_p$$

pod założ. że C_p = const!

$$\frac{1}{T}\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{v}{T^2} = \frac{\alpha}{T^3}C_p$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v}{T}\right) = \uparrow$$

$$\frac{v}{T} = -C_p\frac{\alpha}{3}\frac{1}{T^3} + f(p)$$

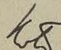
ponieważ dla $T = \infty$ musi otrzymać przybliżenie $f(p) = \frac{R}{p}$ więc: (przybliżenie Rankine'a)

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2}$$

ale także równanie V.d.W. wystarczy do wytłum. tych doświadczeń

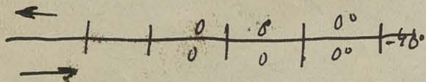
38

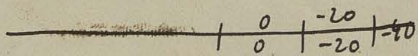
W technice to zjawisko zostało zużytkowane ~~do wytwarzania~~ w maszynach skraplających powietrze Lindego.

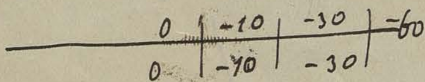


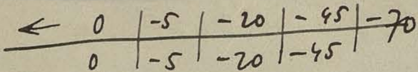
zniżenie $\frac{1}{4}$° na Atm. więc koło 40° zniżenia. To oziębione teraz powietrze wytryskujące etc. ...

wyobraźmy sobie to stopniowo ukształtowane









Naturalnie w rzeczywistości całkiem inaczej bo rury wytrzymać muszą 200 Atm. więc grube i wyrównanie ciepła nie następuje tak łatwo

25

$pv + \frac{a}{v} - bp - \xcancel{\frac{ab}{v^2}} = R\theta$

$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R\theta}{v-b}$

$(p - \frac{a}{v^2})\frac{\partial v}{\partial \theta} = R$

AD tg 37

$(p + \frac{a}{v^2})v - bp = R\theta$

$\rightarrow v\,(p - \frac{a}{v^2}) + (\frac{2a}{v^2})v = R\theta + bp$

róż.: ↓

$(p - \frac{a}{v^2})\frac{\partial v}{\partial T} = R$

$T\frac{\partial v}{\partial T}_{-v} = \frac{RT}{p - \frac{a}{v^2}} - v = \frac{R\theta - pv + \frac{a}{v}}{p - \frac{a}{v^2}} = \frac{bp - \frac{2a}{v}}{p - \frac{a}{v^2}}$

$v - T\frac{\partial v}{\partial T} = $ ~~$\frac{RT + bp - \frac{a}{v}}{p}$~~

$= \frac{R\theta + bp - \frac{2a}{v}}{p - \frac{a}{v^2}} - RT = \frac{bp - \frac{2a}{v}}{p - \frac{a}{v^2}} = \frac{b - \frac{2a}{pv}}{1 - \frac{a}{v^2p}}$

$\Delta T = \frac{1}{C_p}\left[b - \frac{2a}{pv} + \cancel{\frac{ab}{v^2p}}\right] = \frac{1}{C_p}\left[b - \frac{2a}{RT}\right]$

temperatura inwersyi

powietrze + 500° (teor. obl.)

wodór − 80° Olszewski Witkowski

dośw. oblicz. −46°

trzeba otrzymać Olsz. kryt. temp. H_2: − 232·6°

$\rightarrow a = 0{\cdot}002812$ dla $RT = 1$

$b = 0{\cdot}001976$

temp. inwersyi $R\theta = \frac{2a}{b}$ ‖ $\frac{56}{20} \cdot 273 = 273.28$ C° ‖ $\frac{273}{784}$ / 490°

$T = 56 : 20 = 228.27$

Kamerlingh Onnes He 1908

najniższa temp. wodorowa 150 at.

Jeśli używamy cieczy zamiast gazu: do doświadcz. Joule Thom.

$v = v_0(1 + \alpha t)$

$\frac{\partial v}{\partial T} = v_0\alpha$

$\Delta T = \frac{1}{C_p}\int_{p_1}^{p_2} v(\alpha T - 1)\,dp = \frac{v(\alpha T - 1)\Delta p}{C_p}$

100 Atm.

Eter

$\alpha = 0{\cdot}0015$

$\rho = 0{\cdot}736$

$C_p = 0{\cdot}529$

$0{\cdot}0015 \cdot 273$
1365
$0{\cdot}4095$

$\Delta T = \frac{0{\cdot}59 \cdot 10 \cdot 10^7}{0{\cdot}74 \cdot 0{\cdot}53 \cdot 42 \cdot 10^7}$

$= \frac{[\text{struck}] \cdot 10}{[\text{struck}]\ 9} = \frac{32}{9}$

$= 3{\cdot}5°$

zupełnie mniej bo α będzie się zmniejszać

Joule do Gay Lussac wyprawny przez V. d. Waals:

$$\int c_v\, dT + A \int \left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p\right) dv = 0$$

~~$RT = \frac{10^6}{0.001293}$~~

$$c_v\, \Delta T = A \frac{a}{v}.$$

biorąc jako jednostkę p: Atmosfery

~~temperatury~~: 273. ~~R~~ ($R = \frac{1}{273}$)

$a_{CO_2} = 0.00874$

objętości : objętość przy 0°C, 1 Atm:

Joule przy rozprężeniu z stanu normalnego do próżni

~~$c_v\, \Delta T = \frac{0.00874}{4.2 \cdot 10^7} \cdot 273$~~

~~$\Delta T = \frac{0.874 \cdot 273}{4.2 \cdot 10^7}$~~

bezwzględne stan: $a = \frac{0.00874 \cdot 10^6}{(0.001293)^2}$

$\Delta T = \frac{0.00874 \cdot 10^7}{(0.001293)^2 \; 4.2 \cdot 10^7 \cdot c_v}$

$b = \frac{0.00874}{0.001293}$

$= \frac{8.74}{1.29} \frac{1}{4.2 \cdot 0.202} \neq 8°$

$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) = \frac{RT}{v-b}$

12
32
44

$44 : 29 =$
$45 : 30 = 1.5$

ciepło właściwe:

CO_2: $c_p\left(1 - \frac{1}{k}\right) = A \frac{p_0}{\rho_0 T_0}$

$c_p = \frac{10^6}{4.2 \cdot 10^7 \cdot 273 \cdot ~~0.00129 \cdot 1.5~~ \; 0.001965}$

$\frac{0.31}{1.3}$

=

6232
4362
2934
3528
4914
8442
1139
3303

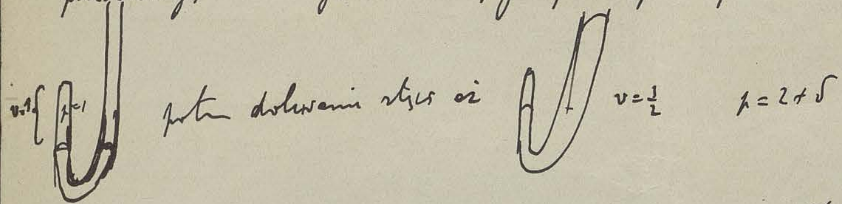
~~0.272~~ zmierzono: 0.202

0.2697 | 0.186

Więc prawo B.M. niedokładne. Naturalnie takie bezpośrednie doświadczenia do tego samego doprowadziły rezultatu.

Regnault 1847 fundamentalne badania

przedewszystkiem ~~jeszcze~~ w zwykłej temp. $pv = const$?



potem dolewanie rtęci aż $v = \frac{1}{2}$ $p = 2 + \delta$

$v = 1$ $p = 2$ . . . $v = \frac{1}{2}$ $p = 4 + \delta'$

$v = 1$ $p = 4$ $v = \frac{1}{2}$ $p = 8 + \delta''$ itd.

Np. powietrze:

~~$p_0 = 2112.53$ mm Hg~~
~~$p_1 = 4209.48$~~ ~~$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1.002765$~~

$p_0 = 1$ Atm.
$p_1 = 2$ Atm $\Big\}$ $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1.00141$

więc: $\frac{\rho_1}{\rho_0} = \frac{v_0}{v_1} = (1 + \varepsilon) \frac{p_1}{p_0}$ zatem większa ściśliwość niż B.M.

podobnie N_2, CO_2
↓
$p_0 = 1$ Atm
$p_1 = 2$ $\Big\}$ $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1.0076$ ‖ $p_0 = 11$ Atm. $p_1 = 22$ Atm $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 1.084$

podczas gdy H_2:

$p_0 = 3$ Atm
$p_1 = 6$ Atm $\Big\}$ $\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1} = 0.9986$ więc mniejsza ściśliwość niż B.M.

Natterer 1850 wykrył że wszystkie gazy tak się zachowują jak H_2 przy wysokich ciśnieniach

Komprymowany gaz zawarty w żelaznej flaszce, a ciśnienie mierzył za pomocą obciążonego wentyla, potem wypuszczał pod wodę ~~[illegible]~~ w naczynie 10 razy tak wielkie jak flaszka; jeśli BM prawdziwe to ciśnienie powinno było się zmniejszyć o 10 Atm. tymczasem więcej.

Dokładniej Cailletet i Amagat ten ostatni aż do 3 kilkaset Atm. | trudność mierzenia p.: wysokich ogromne słupy rtęci w kopalniach manometr Desgoff

N.p. powietrze / $p_0 = 1$

p Atm.	60	100	200	400	700
$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$	1·013	1·010	0·999	0·867	0·666

To znaczy że pv najpierw ~~rośnie~~ spada poniżej 1 aż do ~~[illegible]~~ minimum, potem ~~spada poniżej~~ rośnie

więc najpierw ciężej ściśliwe ~~potem mniej~~ przy wielkich ciśnieniach mniej.

Później Amagat pokazał że wszystkie te zboczenia od BM coraz mniej występują czem wyższa temp.

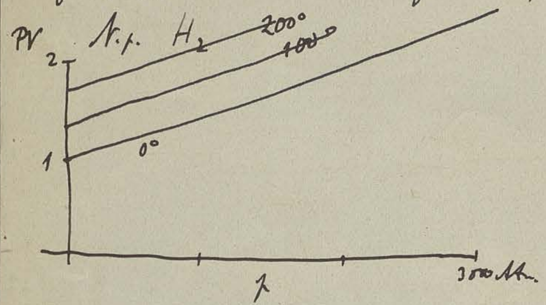
N.p. powietrze 1-2 Atm.

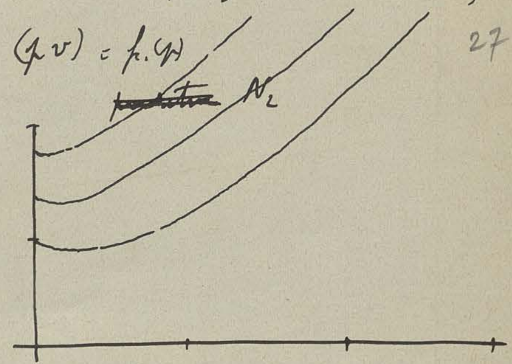
temp.	0°	~~100°~~	250°
$\frac{p_0 v_0}{p_1 v_1}$	1·0015	~~1·00011~~	1·00025

Odwrotnie Witkowski dla powietrza między 0° i −135° aż do 200 Atm.

i wiele innych nad parami cieczy (Isopentan Ramsay & Young)

Graficznie przedstawiamy albo ~~(v.p)~~ $v = f.(p)$ ~~$p = f.(v)$~~ ale odmienny wygląd [illegible] wtedy występują bardzo mało wyraźnie, więc lepiej $(pv) = f.(p)$





CO_2

2

1

200°

150°

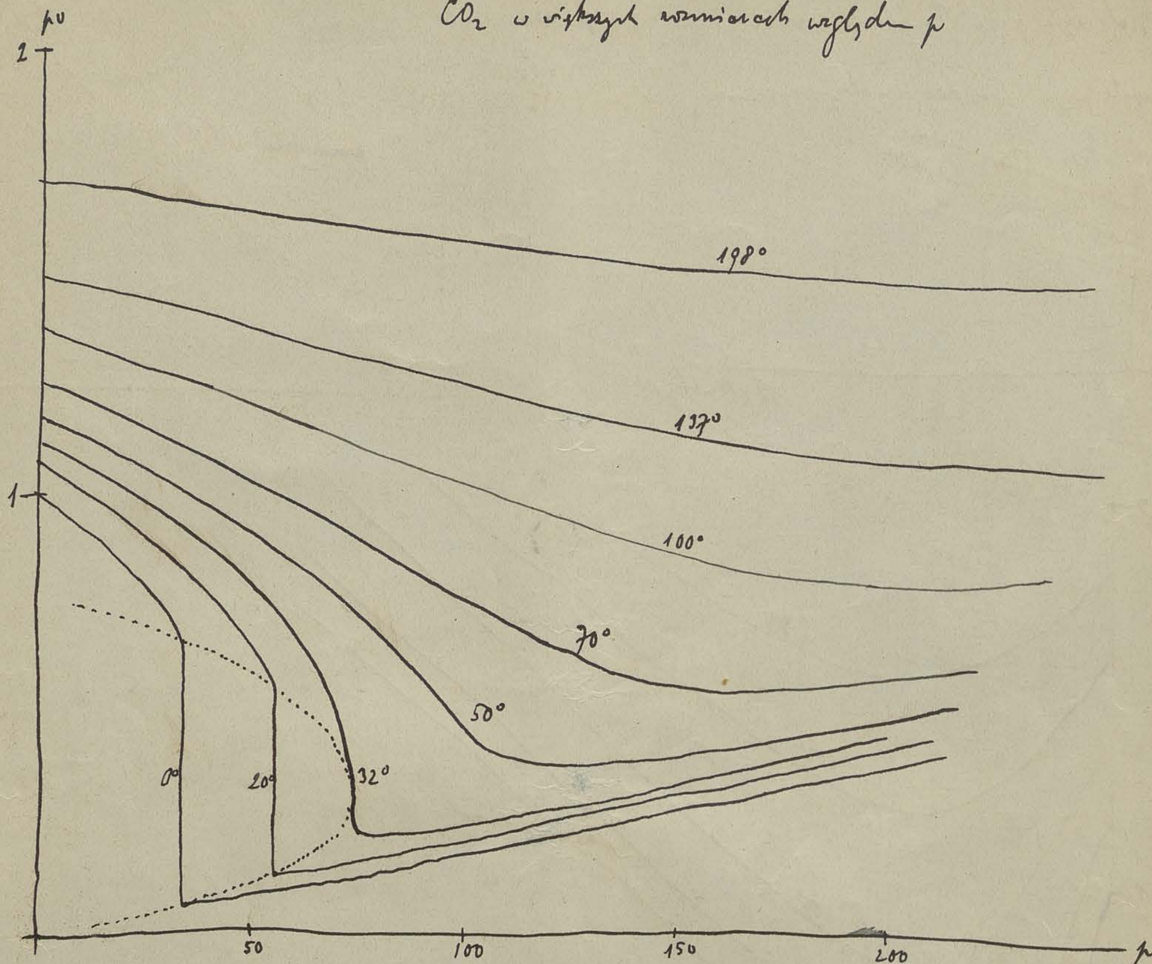
100°

50°

0°

100 200 300 400 500 Atm. 1000 Atm.

CO_2 w większych rozmiarach względem p



Tutaj już kawały linii nawet równoległych (p v) t.zn. że przy zmniejszaniu objętości p się nie powiększa: skraplanie się gazu.

Oczywiście o ważności prawa BM już mowy być nie może.

Jeśli się tę część przedstawi w dawniejszy sposób $p = f(v)$:

[Andrews 1869]
dla CO_2

VI. Izotermy powyżej 32° bez załamania więcej i tem więcej podobne do hiperbol czem wyższa temp.
poniżej 32° nagłe załamanie odpowiadające skropleniu gazu.
[części leżące na lewo i poniżej 32 cieczy]

Próbowano różnych formułek empirycznych. Wreszcie V. d. Waals 1873 wywiódł formułkę teoretyczną która dotychczas uważana być musi za najprostszą i zadowalającą najlepiej doświadczalnych faktów.

Mianowicie wyszedł z kinetycznej teorji gazów wychodząc z tego, że gazy składają się z cząsteczek kulistych, przyciągających się wzajemnie. Z tego powstają 2 poprawki — jak to dokładniej udowodnimy później — objętość w której one się mogą swobodnie poruszać nie jest v lecz $v-b$ gdzie b = 4 krotna od objętości a ciśnienie = $p + \frac{a}{v^2}$ || bo powstaje wewnętrzne ciśnienie a.p.p.

więc | $(p + \frac{a}{v^2})(v-b) = RT$ równanie 3go stopnia w v więc albo 1 albo 3 pierw.

$pv + \frac{a}{v} - bp - \frac{ab}{v^2} = RT$

$pv = RT + \frac{a}{v}\left[1 - \frac{b}{v}\right] + bp$ Więc przedewszystkiem dawniejsze rezultaty: Czem wyższa temp. (przy pewnem p) tem mniejszy wpływ tych poprawek. Przy danem T: pv albo może być ~~większe~~ mniejsze, ściśliwość większa, jeżeli a ~~mała~~ duże w porówn. do b (CO_2 etc.), albo odwrotnie (H_2) jeżeli a małe w porówn. do b

~~w poprawkach może~~

W poprawkach można przybliżeniem podstawić $\frac{1}{v} = \frac{p}{RT}$ więc:

$$pv = RT + \left\{\frac{a}{RT}\left[1 - \frac{bp}{RT}\right] - b\right\} p$$

$$= RT + \left\{\frac{a}{RT} - b\right\} p + \frac{ab}{RT^2} p^2$$

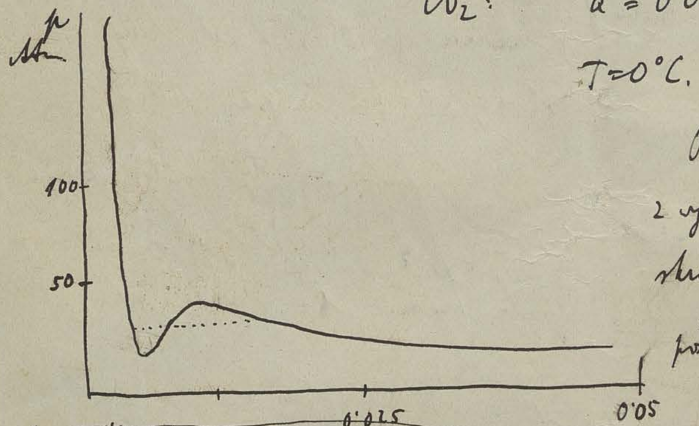
więc podwyższając T dostatecznie zawsze można zrobić $pv > RT$

przy podw. gęstości przybierają typ wodoru

zmniejszając: będzie punkt ~~[illegible]~~ dokąd $\frac{a}{RT} - b > 0$, wtedy dla małych ciśnień ~~p~~ $pv < RT$, dla dużych $pv > RT$

CO_2: $a = 0{\cdot}00874$ $b = 0{\cdot}0023$

$T = 0°C$.



Ona oddaje dość bardzo dobrze z wyjątkiem owej części w której zachodzi skroplenie — a to z powodów które później omówimy.

N.p. ~~Et~~ Etylen ($\vartheta = +10°$)

$\pi = 52$

Daynes $a = 0{\cdot}00786$

$b = 0{\cdot}0024$

~~[illegible]~~ T krit. 20°C.

p	pv obl.	pv obs.
31·6	~~[illegible]~~ 895	914
59·4	624	622
110·5	456	454
233·6	805	807
398·7	1254	1248

Wogóle dobra zgodność

ale gdyby się chciało wyjść tych stałych do innych temperatur to zupełnie błędne.

n.p. wypadłoby $\vartheta = -10°$!

$\pi = 585$

Więc prawo V. d. W. ~~można~~ uważać tymczasem jako empiryczną przybliżoną formułkę, aby za jej pomocą studyować zmiany stanu skupienia. [nad linią: wydrowny]

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

$$\frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

W ogólnym przypadku 3 pierwiastki v dla danego p, T

$$v^3 p - v^2(bp + RT) + va - ab = 0$$

albo 1 rzeczywisty albo 3; one ~~mogą~~ będą równe jeżeli

$$b + \frac{RT}{p} = 3v_k$$

$$\frac{a}{p} = 3v_k^2$$

$$\frac{ab}{p} = v_k^3$$

Tylko możliwe jeżeli takie T i p odpowiednio obrane

$$b = \frac{v_k}{3}$$

$$v_k = 3b$$

$$p_k = \frac{a}{27b^2}$$

$$RT_k = \frac{8a}{27b}$$

$$v_k - b = 2b \quad \Big\| \quad -\frac{8a}{27b}\frac{1}{4b^2} + \frac{2a}{27b^3} = 0$$

ponieważ 3 stałe w taki sposób zawarte to można wyrazić także odwrotnie a b R przez v_k p_k T_k

φ π ϑ

$$\left[\frac{p}{\pi} + \frac{3}{\left(\frac{v}{\varphi}\right)^2}\right]\left[3\frac{v}{\varphi} - 1\right] = 8\frac{T}{\vartheta}$$

Stany odpowiednie o tem później

To są równoczesnie wartości ~~szczeg~~ czyniące zadość: $f = 0$, $\frac{\partial f}{\partial v} = 0$, $\frac{\partial^2 f}{\partial v^2} = 0$

co się przez się rozumie ponieważ równania

$$\left.\begin{array}{l} f = 0 \\ f' = 0 \\ f'' = 0 \end{array}\right\}$$ oznaczają potrójny pierwiastek

Jeżeli teraz: 1). $T > T_k$

$$\frac{\partial p}{\partial v} < -\frac{8a}{27b(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3}$$

~~$= \frac{2a[-v^3 + 27bv^2 - 54vb^2 + 27b^3]}{27v^3 b(v-b)^2}$~~

~~[illegible] inaczej musiałoby być~~ ~~$\frac{27b(v-b)^2}{8} < \frac{v^3}{2}$~~

~~$v = b + \delta$~~

$$27b\delta^2 < \frac{?}{4}\left[b^3 + 3b^2\delta + 3b\delta^2 + \delta^3\right]$$

~~$b(v - 2b)^2 < \left(\frac{v}{3}\right)^3$~~

bo dopóki $v = 3b + \delta$: $v - b = 2b + \delta$

$$-\frac{1}{27b\left(4b^2 + 4b\delta + \frac{\delta^2}{4}\right)} + \frac{1}{27b^3 + 27b^2\delta + 9b\delta^2 + \delta^3}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} \lessgtr \frac{2a}{b^3} - \frac{8a}{27b(v-b)^2} \qquad v = 3b + \delta$$

$$= 2a\left[\frac{1}{27b^3 + 27b^2\delta + 9b\delta^2 + \delta^3} - \frac{1}{27b^3 + 27b^2\delta + \frac{27}{4}b\delta^2}\right]$$

będzie ujemnym jeśli $\frac{27}{4}b\delta^2 < 9b\delta^2 + \delta^3$

$$\frac{27}{4}b < 9b + \delta$$

co zawsze musi być, bo $\delta > -2b$

Jeśli jednak

$T < T_k$

to $\frac{\partial p}{\partial v}$ ~~**~~ $>$ $\uparrow$ a wtedy dla $\delta = 0$: $\frac{\partial p}{\partial v} > 0$

więc będzie ~~tu~~ część krzywej gdzie ~~p rośnie~~ przyrost v odpowiada ~~zmniejszeniu~~ zwiększeniu p

$\int \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad = \frac{1}{T}\int \delta Q$

co fizycznie niemożliwe [stany niestałe, labilne] $= \frac{1}{T}\int p\,dv - p(v-v_0) = 0$

W rzeczywistości istnieje wtedy punkt, gdzie następuje skroplenie, tak że p wcale się nie zmienia dopóki ~~ca~~ cały gaz nie skroplony. | Chociaż część krzywej jeszcze powyżej punktu skroplenia można wyśledzić (za pomocą stanów przesyconych) zaraz odwrotnie)

To są izotermy. = wrzenie pary nasyconej

Teraz izopiesty: Dodając ciepła (przy pewnem p) podnosi się temp. aż wreszcie punkt wrzenia, teraz temp. się nie zmienia aż objętość się powiększyła tyle aż wszystko się zamieniło w parę do czego potrzebne było ciepło utajone parowania. Potem gaz.

Położenie tych punktów zależne od p. || objętość właściwa $\begin{cases}\text{cieczy}\\ \text{pary}\end{cases}$ przy parowaniu $\begin{cases}s\\ \sigma\end{cases}$

Użyjemy więc takiej drogi która przecina obszar ciekło-parowy, będziemy mieli nagły skok, nieciągłość stanów.

Można jednak także przechodzić między dowolnemi punktami w sposób ciągły omijając ten obszar powyżej punktu krytycznego.

Tak komprymując gazowy CO_2 (powyżej 32°C) ciśnieniem > Atm. i oziębiając n.p. do 0° nigdzie nie spostrzeżemy skroplenia a przecież będzie taki sam skroplony CO_2 jak ten który otrzymalibyśmy oziębiając ciekły CO_2 do 0°.

Stany ciekło-stałe mało jeszcze zbadane, nie mamy ogólnej formułki nawet w przybliżeniu ważnej. Nie wiemy czy istnieje także punkt krytyczny.
Zwykły typ: ogrzewanie do punktu topliwości, ciepło utajone topnienia itd.

System mieszany z cieczy i pary

Stan cieczy określony przez T i p ~~stały w~~ dwie „fazy" w równowadze termicznej
tak samo para

więc jeśli się stykają mają równe T i p, ale stosunek w jakim [bo izoterma równoległa v] zawarta ciecz i para, dowolny, określmy go przez x: $x<1$

1 kg substancji $= x$ kg pary $+ (1-x)$ kg cieczy

cała objętość systemu $v = (1-x)\sigma + x s = \sigma + x(s-\sigma)$

Jeśli teraz zawarte w naczyniu, na które działa p [ciśnienie pary nasyconej], a objętość v zmienna, a dodajemy ciepło δQ
częściowo pójdzie to na ogrzanie, częściowo na wyparowanie

$\delta Q = M\,dT + N\,dx$ $N = r$ (ciepło parowania)

48 [Właściwie należałoby jeszcze dodać + K dp ?]   Przyjmując że U dla pary tylko fc.(T) i tak samo dla cieczy, ale inna fc.

$\delta\varphi = dU + Ap\,dv$ $U = U_1 + U_2 = fc.(T, x)$

$\frac{\delta\varphi}{T} = dS$ $S = S_1 + S_2$

$\frac{\partial S}{\partial T} = \ldots$

Każdej temperaturze T odpowiada pewne ciśnienie P pary nasyconej bez względu na objętość, zatem p nie jest $= fc.(v, T)$ tylko $p = fc.(T)$

Jeśli zatem dane T i v (odpowiadające jednemu stanowi układu) to same zatem $x = \frac{v - 6}{s - 6}$ (lub też x)

przez się także P już dane, więc te zmienne wystarczają jako niezależne.

Nie możnaby jednak obrać T i P jako niezal. zmienne [bo musiałaby już istnieć relacja między niemi, i v byłoby nieokreślone]

[Chyba możnaby P, v].

Zatem $\delta\varphi = M\,dT + r\,dx$ r = ciepło utajone parowania

$= dU + AP\,dv$ $U = U_1 + U_2 = fc.(T, x)$

$S = S_1 + S_2 = fc.(T, x)$ [bo P już wyrażone przez T]

$$\left.\begin{aligned}\delta\varphi_x = M &= \frac{\partial U}{\partial T} + AP\frac{\partial v}{\partial T}\\ r &= \frac{\partial U}{\partial x} + AP\frac{\partial v}{\partial x}\end{aligned}\right\}$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{\partial r}{\partial T} = A\left(\frac{\partial P}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial P}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x}\right)$$

($\frac{\partial P}{\partial x} = 0$)

$$= - \frac{\partial S}{\partial x} = -\frac{r}{T}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{M}{T} &= \frac{\partial S}{\partial T}\\ \frac{r}{T} &= \frac{\partial S}{\partial x}\end{aligned}\right\}$$

zamiast $\frac{\partial P}{\partial T}$ można także pisać $\frac{dP}{dT}$ ponieważ zależy i tak tylko od T, tak samo $\frac{dr}{dT}$

$v = 6 + x(s - 6)$

$\frac{\partial v}{\partial x} = s - 6$

zatem: $$\frac{\partial M}{\partial x} - \frac{dr}{dT} = -A\frac{dP}{dT}(s - 6) = -\frac{r}{T}$$

Dane doświadcz. (Battelli)

		H_2O		λ (Wüllner)		powietrze = 1 Dampfdichte
~~-80°~~	0·0004					
-30°	0·284	} lód				
-10°	2·08			80·10	3400·5	0·6325
0°	4·41			90·36	2385·0	0·6389
10°	8·84			99·84	1666·0	0·6481
30°	30·75			110·39	1207·0	0·6437
50	90·45			119·50	885·0	0·6594
70	230·84			134·58	580·3	0·6605
90	523·74					
100	760					
110	1082·					
130	2042·					
150	3578·					
170	5918					
190	9378					
210	14275					
364·3		194·6 Atm = kryt.				

$\frac{P s}{p_0 v_0} \uparrow$

$s_{100} = 1656$

Względem r:

Doświadcz. Regnaulta (1845). Ciepło całkowite w czasie zamiany całkowitej wody w parę — wyznaczone przy skropleniu pary i ochłodzeniu do 0°

$\lambda = r + \int_0^t c\, dt$ | Para idzie do kalorymetru lodowego

Jeśli znana zmienność c, można r obliczyć

λ przy zwykłem ciśnieniu $= 636 \cdot 67$

Zmieniając P zmienia się temp. wrzenia, więc także λ i r:

$\lambda = 606 \cdot 5 + 0 \cdot 305\, t$ (temp. Cels.)

c dla wody nie wiele różni od 1 więc
$r = 606{\cdot}5 + 0{\cdot}305\, t - t$
$= 606{\cdot}5 - 0{\cdot}695\, t$

Albo dokładniej według Clausiusa $= 607 - 0{\cdot}708\, t$.
więc dla $t = 100$: $r = 536$

Zatem stawiam równanie $r = AT \frac{dP}{dT}(s-\sigma)$

Co do wielkości M: = ciepło właściwe przy stałem x, możemy ją już obliczyć według dawniejszych formułek

analogia do drugiego wzoru $l_v = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial v}\right)$

$M = (1-x)c_\sigma + x c_s$

$c_\sigma = c_p - AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{dP}{dT}$ dla cieczy zwykle $\doteq c_p = C$

c_s podobnie utworzone, jednak znacznie różne $= H$

$M = (1-x)C + xH$

$\frac{\partial M}{\partial x} = H - C$ zatem drugie równanie:

$$H - C = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$$

I). $\frac{dP}{dT}$ Funkcyi $P = f(T)$ nie znaleziono, tylko przybliżone empiryczne formułki. Mnóstwo różnych formułek, ale żadne nie są teoretycznie udowodnione, albo doświadczalnie zupełnie ścisłe, tylko przybliżone.

VdWaals (nie wewnątrz zakresu) Kuenen p. 100: $p = p_k\, e^{a(1-\frac{T_k}{T})}$

Najlepsze np.

Rankine (lub Dupré): $^{10}\log P = a - \frac{b}{T} - c\,^{10}\log T$ — N.p. dla wody: $a = 17.44324$, $b = 2795$, $c = 3.8682$ (przy czem ciśnienie w mm Hg)

Bertoli & Stracciati: $^{10}\log P = a + b.(0.9932)^t$

~~N.p. dla wody:~~ Tak samo względem s

W technice używa się zwykle formułki Zeunera: $P s^\mu = \text{const}$

N.p. dla H_2O: $\mu = 1.0646$ const $= 1.7049$ (jeżeli P w atmosf.)

(Bardzo ogólne relacye polegające na zasadzie stanów odpowiednich V. d. W., o czem później)

$\frac{dP}{dt}$ dla H_2O (100°C) = 2·74 . 13·6 . 980 = 37000 (CGS)

$s_{100} = 1656$
$\sigma = 1$

$$\frac{1}{r} = \frac{373 . 37000 . 1655}{42 . 10^6}$$

$$= \frac{373 . 3·7 . 16·55}{42} = 544$$

373 . 3·7
1119
2611
13801
5561
13801
8281
690
69
22841

22841 : 42
3263
544

wobec 536 znalezionych więc dobra zgodność

według Rankine'a wzoru:

$$^{10}\log P = a - \frac{b}{T} - c\,^{10}\log T$$

Rankine: $\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = {}^{e}\log 10 \left(\frac{b}{T^2} - \frac{c}{T}\right)$

$$= \frac{1}{T}\left[\frac{b}{T} - c\right]$$

2795 : 373 = 7495
− 3·868
3·627

4464
+ 3623
8087
− 5717
2370

1726
− 3·87
13·39

1268
+ 8808
0076
− 5717
4359

... 2728 mm

Clausius odwrotnie użył tej formuły aby z wiadomych $\frac{dP}{dt}$, r obliczyć s i pokazał się (jak wynika z tabelki poprzedzającej) że prawo BM nie może być stosowane z jakąkolwiek dokładnością bo $\frac{Ps}{T}$ zmienne

II). $\bar{H}$ trudno obliczyć w ten sposób jak c_6 bo $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ nie znane dokładnie dość.

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p} \qquad pv = RT \quad \frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p} \qquad R = \frac{1}{0.645} . R_0$$

$c_p = 0.4776$ (między $220°$ a $128°$)

$$H = 0.4776 - \frac{373 . 37.10^{-6}}{0.645 . 0.00129 . 273 . 42.10^{-6}}$$

$= 14.39 \qquad = -0.961$

5682
5717
1399
9817
1582

8096
1106
4362
6253
9817

A obliczając z poprzedniej formułki.

$$H = \frac{d\rho}{dt} - \frac{\rho}{T} + c_p$$

$$\lambda = \rho + \int_0^t c\,dt \qquad \frac{d\lambda}{dt} = \frac{d\rho}{dt} + c_p = 0.305$$

$$\frac{\rho}{T} = 536 : 373 = \begin{array}{r} 7292 \\ -5717 \\ \hline 1575 \end{array} = \begin{array}{r} 0.305 \\ 1.437 \\ \hline -1.132 \end{array}$$

$$H = \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\rho}{T}$$

Różnica polega na niedokładności poprzedniego rachunku więc ciało dokładniejszy drugi sposób.

Pokazuje się że H jest ujemnem! Co to znaczy?

Jeżeli się ~~...~~ zamienia parę z 100° na parę nasyconą 101°, wtedy nie trzeba jej ciepła udzielić lecz odjąć. Pochodzi to z tąd że ciepło wytworzone przez równoczesną kompresyę przewyższa ciepło właściwe potrzebne do podgrzania temp.

Więc jeżeli się para rozpręża i jeżeli ma zostać nasycona to trzeba ciepła udzielić chociaż że temperatura spada.

Gdyby się ciepła nie udzieliło toby się para kondensowała częściowo.

Istotnie Hirn pokazał doświadczalnie: jeżeli się otwiera kurek zamykający parę, to [nasyconą i ogrzewaną] parę w naczyniu to następuje skroplenie. | Uwaga tego dalej na dole

To jest znamiennem dla ciał o ujemnem [Lokomotywa] cieple właściwem pary nasyconej.

Ponieważ w wyrażeniu: $H = \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\lambda}{T}$

λ w przybliżeniu stałe, ρ zmniejszające się z temp. więc ~~H~~ H z rosnącą temperaturą osiąga punkt, gdzie $H = 0$, a dalej $H > 0$: temperatura graniczna.

Np. H_2O:

$t =$	0°	100°	200°	520°
$H =$	−1·9	−1·13	−0·67	0·0

$CHCl_3$:

$t =$	0°	100°	127°
$H =$	−0·108	−0·015	0·0

$(C_2H_5)_2O$:

$t =$	−116°	0°	120°
$H =$	0·0	+0·106	+0·160

Istotnie Hirn (1863) i Cazin pokazali że ~~$(C_2H_5)_2O$~~ $CHCl_3$ poniżej 127° tak się zachowuje jak H_2O a powyżej tak jak $(C_2H_5)_2O$.

Przesycenie pary; proch (Aitken) Wilson
Paryż obserwat. 210 000 − 160 000 po 1 cm³
Eiffel szczyt 104 000 − 226
Ben Nevis 14 400 − 0
wielok. nad morzem 65 km na 2 000
400 km 467
najczystsze po deszczu rano i antycyklon.

Więc ogólne równanie:

$$\delta Q = A r\, dx + A[x(H - C) + C]\, dT$$

D. izotermiczna przemiana:

$$Q = A r (x_2 - x_1)$$

$$W = \int P\, dv = P(s - \sigma)(x_2 - x_1)$$

więc część tego ~~pracy~~ $A r (x_2 - x_1)$ ~~pracy~~ idzie na pracę zewnętrzną: $P(s-\sigma)(x_2 - x_1)$ część na zmianę energii wewnętrznej

54

$$\left[A r - P(s-6)\right](x_2 - x_1) \quad \text{więc zawsze} \quad r > \frac{P(s-6)}{A}$$

N. p. dla ~~powietrza~~ wody:

$$\frac{76 \cdot 13{,}6 \cdot 980}{42 \cdot 10^6} \cdot 1655 = \text{ok. } 40 \qquad r - \frac{P(s-6)}{A} = 500$$

r dla różnych substancyi:

H_2O : 537	Br : 44
$(C_2H_5)OH$: ~~[illegible]~~	$CHCl_3$: 58
CS_2 : 84	
$(C_2H_5)_2O$: 88	
C_6H_6 : 93	

2). Zmiana temp. przy stałem x

$$\varphi = A\int\left[x\,(H-C) + C\right] dT$$

3). Przemiana adiabatyczna $\delta\varphi = 0$:

$$r\,dx = -\left[x(H-C) + C\right] dT$$

albo jeśli x i P jako zmienne:

$$r\,dx = -\frac{\left[x(H-C)+C\right] dP}{\frac{dP}{dT}}$$

więc jeśli ~~powietrze~~ ciśnienie dostateczne na parę ~~nasyconą~~ zmieniamy ($x=1$)

$$dx = -\frac{H}{\frac{dP}{dT}}\,dP$$

jeśli ~~[illegible]~~ $H < 0$ to $dx = < 0$, ponieważ zawsze $\frac{dP}{dT} > 0$

gdy $dP < 0$

$H > 0$ ...

$dP > 0$

to jest treścią tamtych doświadczeń Hirna etc.

$$0 = r\,dx + x\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right) dT + c\,dT$$

$$0 = T\,d\left(\frac{r x}{T}\right) + c\,dT$$

$$d\left(\frac{r x}{T}\right) = -c\,\frac{dT}{T} \longrightarrow \frac{r x}{T} + c \log T = \text{const}$$

To znaczy poprostu że entropia stała bo $dS = \frac{\delta\varphi}{T} =$

Ale to odnosi się tylko do pary nasyconej

$$\frac{rx}{T} + c \log T = \frac{r_1 x_1}{T_1} + c \log T_1$$

naturalnie nie da się zastosować dokładnie, jeżeli woda skroplona się oddzieli.

Np. Dajmy na to że ~~~~ para 100° zawarta w naczyniu przy ciśnieniu 1 Atm

i że się rozpręży adiabatycznie tak że $P = \frac{1}{2}$ Atm. = 380 mm

Temu odpowiada punkt wrzenia: $T = 81{\cdot}6$

$x_1 = 1$ $r_1 = 537$ $T_1 = 373$ $c = 1$

$$\frac{rx}{T} = \frac{537}{373} + \log \frac{T_1}{T}$$

$$x = \frac{354{\cdot}6}{550} \left[\frac{537}{373} + \log \frac{373}{354{\cdot}6}\right]$$

816
273

r odpowiadające 81.6 =
0.708 . 18.4
128.8
13
130

57171
− 55974
0.01197 . 2.3026
2303
2072
161
0.02756

72997
57171
15826

14397
0.0276
14673

16652
55974
72626
− 74036
98590

0.96815

więc wskutek ochłodzenia skroplone: 0.032 gr.

Parowanie daje środek do oziębienia

Jeżeli przy ciśnieniu P para się wypompuje, to oziębi się woda do odpowiedniej temp. T (jeżeli dosyć ilości owej daje do dyspozycji)

Np. CO_2: (~~Regnault~~) Mathias

Ponieważ: $dT = \dfrac{-r\,dx}{C + x(H-C)}$ jeżeli x bardzo małe

$= -\dfrac{r\,dx}{C}$

$= -\dfrac{r\,dv}{(s-\sigma)\,C}$

odrobinę CO_2

a można otrzymać x więcej bardzo małe, dx dodatnie

wyrzucając resztę pary z naczynia t.j. wypompowując to co wyparowało

56

CO_2: (Amagat) (Mathias)

t	P (Atm.)	r
31·35	72·9	
30·0	70·7	11
20·0	56·3	35
10·0	44·2	47
0·0	34·3	56
− 20·0	21·5	
− 40·0	10·3	
− 60·0	3·9	
− 80·0	1·0	

6	12·5
2·5	12·1
0·23	3·5

5

16367 : 760 = 21·5
1167
407

Faraday

O_2 N_2 CO H_2 NO C_2H_4

Cailletet } Paris 1878
Pictet } Genève

Olsz. i Wrobl. 1883
etylen po ... [illegible]

C_2H_4:

t	P
13° kryt.	
10°	60 Atm.
0°	44
− 103	1
− 122	146 mm
− 132	56 mm
− 150·4	9·8
− 160	krzepnięcie

(10° – −103: Cailletet; −122 – −132: Olszewski)

to zwłaszcza używane do wytworzenia niskich temperatur przez Wrobl. i Olsz.
~~Metoda~~
za pomocą parowania ~~pr~~ w próżni (albo ciśnienia kilku mm), przez to się skrapla O_2, a parując to w próżni dochodzi się poniżej 200°
ale także przy tem H_2 jeszcze się nie skroplił, dopiero przy adiab. rozszerz.
(t kryt −241°)

~~N_2:~~

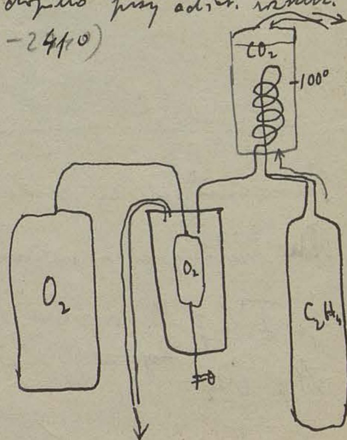
~~t~~	~~P~~
~~− 1[illegible]~~	
~~− 146·35~~	~~32·08~~
~~− 158·42~~	~~14·82~~
~~− 194·4~~	

Olszewski ↗

O_2:

t	P
kryt. − 118·8	kryt. 50·8 Atm
− 125·6	40·4
− 130·3	32·6
− 146·8	13·7
− 159·9	6·23
− 175·4	2·16
− 181·4	760 mm
− 190·5	279·1
− 198·7	91·8
− 211·2	7·5

(− 118·8 – − 175·4: Olszewski; − 190·5 – − 211·2: Estreicher)



~~$\frac{rx}{T} + c \lg T = \frac{r_1 x_1}{T_1} + c \lg T_1$~~ ‖ ~~ale w praktyce naturalnie to nie da się zastosować jeśli drzewo wody skroplony, oddzielony od pary~~ (~~Właściwie nie udaje, to pamiętać tylko do tego wtórnie i mieszaniu gazów~~)

~~Np. Condor~~ ~~Ruszenie~~ ~~W jaki sposób powstaje deszcz?~~

~~1). Ewentualnie przez mieszanie ciepłego wilgotnego powietrza z zimniejszym~~

~~Przy tem stosuje się ~~zasada~~ ~~Henry'go~~ prawo Daltona dla mieszaniny gazów:~~

~~ciśnienie całkowite = summa ciśnień ~~cz~~ częściowych (~~wody~~ pary i powietrza)~~

~~$P = p_1 + p_2$~~ Zastosujemy to do zadania aerostatycznego jakie dawniej

p_1 omawialiśmy: ~~ciśnienie~~ rozkład ciśnienia w atmosferze składającej się wyłącznie z pary ~~wodnej~~ cieczy.

1 gr. mieszaniny: x gr pary + $(1-x)$ gr wody

objętość gr.: $xs + (1-x)\sigma = \sigma + x(s-\sigma)$

$$\frac{dp}{dz} = -\rho g$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dz} = -g \qquad = xs\, dP = -g\,dz \qquad s-\sigma = \frac{r}{AT\frac{dP}{dT}}$$

$\sigma + x(s-\sigma)\ \frac{dp}{dz}$

$$-g\,dz = \frac{rx\,dP}{AT\frac{dP}{dT}} = \frac{rx\,dT}{AT} \quad \left(\frac{rx}{T} + c\lg T = \text{const}\right.$$

$$-Ag\,dz = dT\left[\frac{r_1x_1}{T_1} + c\lg T_1 - c\lg T\right]$$

$$= dT\left(\frac{r_1x_1}{T_1} + c\lg\frac{T_1}{T}\right) \qquad (T\lg T - T - T_1\lg T_1 + T_1)$$

$$-Agz + \text{const} = \left(\frac{r_1x_1}{T_1} + c\lg T_1\right)(T - T_1) - c\int \lg T\,.\,dT$$

$$= \frac{r_1x_1}{T_1}(T-T_1) + c\lg\frac{T_1}{T}\,.\,T + c(T-T_1) = \left(\frac{r_1x_1}{T_1} + c\right)(T-T_1) + cT\lg\frac{T_1}{T}$$

58

Do oznaczenia stałej: dla $z=0$ x_1, r_1, T_1: const $=0$

$$Agz = \left(\frac{r_1 x_1}{T_1} + c\right)(T_1 - T) - cT \log \frac{T_1}{T}$$

dla $T=0$:

$$AgH = \left(\frac{r_1 x_1}{T_1} + c\right) T_1 = r_1 x_1 + cT_1$$

jeśli $x_1 = 1$ (wszystko para):

$$AgH = r_1 + cT_1$$

$$\begin{array}{r} 607 \\ -\ 100 \\ \hline 507 \end{array}$$

$$H = \frac{507 \cdot 42.10^6}{980} = 2.10^7 \text{ cm} = 2.10^5 \text{ m} = 200 \text{ km}$$
$= 27$ mil g.

---

dla $T = T_1$: $x=1$

$$dT = -\frac{Ag\,dz\,T}{r}$$

$$= \frac{980 . 273 . 10^4}{600 . 42 . 10^7} = \frac{1}{8}^{\circ} \text{ po } 100 \text{ m}$$

$P = \theta(R_1\rho_1 + R_2\rho_2)$
$= \theta$

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 = \frac{1}{\theta}\left(\frac{p_1}{R_1} + \frac{p_2}{R_2}\right) = \frac{1}{\theta}\left[\frac{P}{R_1} + p_2\left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1}\right)\right] = \frac{P}{\theta R_1}\left[1 + \frac{p_2}{P}\left(\frac{R_1}{R_2} - 1\right)\right]$$

$\frac{R_1}{R_2} = 0{\cdot}6218$ $\qquad 1 - 0{\cdot}3782 . \frac{4{\cdot}8}{760}$

$\rho_2 = \frac{p_2}{R_2\theta} = \frac{p_2 . 0{\cdot}6218}{R_1\theta}$ $\qquad R_1\theta = \frac{p_0}{\rho_0}$

$= \frac{p_2}{p_0}\rho_0\, 0{\cdot}6218 = \frac{4{\cdot}8}{760} . 0{\cdot}001293 . 0{\cdot}6218$

$= 0{\cdot}00000508$

1116
7937
6812
5865
−8808
7057

Powietrze wilgotne : ~~roztwór~~ mieszanina dwóch gazów

to należy właściwie do teorji roztworów

Do mieszanin z gazów stosuje się przybliżone prawo Daltona, każdy gaz tak się zachowuje,

więc i takie ciśnienie wywiera jakgdyby ~~był sam~~ innych gazów nie było, Właściwości mieszaniny = Σ właść. części

Ciśnienie całkowite = Σ ciśnień częściowych

$P = p_1 + p_2$ $\frac{p_1}{\rho_1} = R_1\theta$

$\frac{p_2}{\rho_2} = R_2\theta$

$\rho_1 : \rho_2 = \underset{n_1}{23} : \underset{n_2}{77}$

Np. jeżeli powietrze składa się z ~~początkowo z 23 części O_2, 77 części~~ N_2
(którego gęstość $\rho = 0{\cdot}001293$)

a ciśnienie wynosi 760 mm jakie będą częściowe ciśnienia?

Dla gazów samych: $\frac{p}{\rho} = R\theta$ $R_1 : R_2 = \frac{1}{\mu_1} : \frac{1}{\mu_2}$

$$\frac{p_1}{P} = \frac{1}{1+\frac{p_2}{p_1}} = \frac{1}{\frac{R_2\rho_2}{R_1\rho_1}+1} = \frac{1}{\frac{\mu_1}{\mu_2}\cdot\frac{n_2}{n_1}+1} = \frac{1}{1+\frac{16}{14}\cdot\frac{77}{23}}$$

$$= 1 : 4{\cdot}83 = 0{\cdot}208$$

$= \frac{~~16.11~~}{4}$ $\frac{8.11}{23} = 88 : 23 = 3{\cdot}83$ 190

$$\frac{p_2}{P} = 0{\cdot}792$$

Nie mamy sposobu mierzenia tylko ciśnień z osobna, oprócz jeżeli para cieczy bo wtedy mamy ciśnienie pary nasyconej odpowiadającej z cieczy.

Odwrotnie: gęstość pary wodnej względem powietrza (t.j. przy równem ciśnien. i temp.) wynosi 0·6218

więc: $R_{1\,pow} : R_{2\,wod} = 0{\cdot}6218 : 1$

ciśnienie całkowite $P = 760$ mm gęstość suchego powietrza $\rho_0 = 0{\cdot}001293$ ~~$\rho = 0{\cdot}001293$~~

częściowe ~~$p_2 = \ldots$ jako gęstość ρ_2~~

$p_2 = 9{\cdot}1$ mm

$p_1 = 750{\cdot}9$

(przy 10°) jaka gęstość wilgotnego pow. i jakie gęstości częściowe?

$\frac{R_2\rho_2}{R_1\rho_1} = \frac{P}{p_1} - 1$ $\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{R_1}{R_2}\left[\frac{P}{p_1} - 1\right]$

$R_1 = \frac{760 . 13{\cdot}6 . 980}{273 . 0{\cdot}001293}$ $\rho_1 = \frac{750{\cdot}9 . 13{\cdot}6 . 980}{760 . 13{\cdot}6 . 980}\ 0{\cdot}001293 . \frac{273}{283}$

$R_2 = \frac{760 . 13{\cdot}6 . 980}{273 . 0{\cdot}001293 . 0{\cdot}6218}$ $\rho_2 = \frac{9{\cdot}1}{760}\ 0{\cdot}6218 . 0{\cdot}001293 . \frac{273}{283}$

Naturalnie to możemy sobie wystawić jedno od drugiego odosobnione i ściśnięte na ciśnienie 980

$$p = \frac{750.9 + 9.1 \cdot 0.6218}{760} \cdot 0.001293$$

55962
622
56584
750.9
756.56

8788
8808
+9980

1116
− 20
1096
24

$p = 0.0012871$
$p_2 = 0.0000096$ } $\cdot \frac{273}{283}$ więc różnica bardzo mała

7526
+ 1116
8642
− 8808
9834

więc zawiera 0.0000096 gr na 1 cm³

zatem 9.6 gr na 1 m³ (liczby P i $\rho \cdot 10^3$ prawie równe dla wody)

Jeśli mamy więc naczynie pełne suchego powietrza 760 mm ($T = 283 = +10°C$) $\rho = 0.001293$

i wpuścimy tam wody, to para wodna dozna początkowo ciśnienia 0

więc woda zacznie parować, dopóki jej ciśnienie cząstkowe nie będzie $= P = 9.1$ mm ($p_2 = P =$)

Naturalnie przez to ciśnienie (całkowite) podniesie się na 769.1 mm (stosunkowo wiele powolniejsza niż w próżni, bo warstwa przylegająca do pow. cieczy nasyca się, gaz powoli dyfunduje etc.)

Prędkość z którą to następuje etc. zależy od zjawisk dyfuzji, ~~Prędkość pary do większego ciśnienia P~~ które nas tutaj nie obchodzą.

Gdyby jednak tłok był ruchomy to by on się podniósł tak że $P = 760$ mm, $p_2 = 9.1$ mm, $p_1 = 750.9$ mm

---

~~Ile gr wody zawiera powietrze nasycone wilgocią 100°?~~

~~$p_2 = 760$~~
~~$p_1 = 0$~~

~~$\rho = 0.6218 \cdot 0.001293 \cdot \frac{273}{373}$~~

7938
1116
9362
3416
− 5717
7699

= 588 gr na 1 m³

Hygrometr Daniella oznacza temp. przy której następuje kondensacja i z tego P

Psychrometr Augusta

Masa wody zawarta w jednym gramie pow. wilgotnego:

$$m_2 = v\rho_2 = \frac{\rho_2}{\rho} = \frac{\frac{p_2}{R_2\theta}}{\frac{p_1}{R_1\theta} + \frac{p_2}{R_2\theta}} \neq \frac{p_2}{P}\frac{R_1}{R_2} \neq 0.62\,\frac{p}{P}$$

$$R_2 = \frac{10^6}{273 \cdot 0.62 \cdot 0.001293}$$

Adiabat. rozprężanie powietrza nasyconego wilgocią

Jeśli się ograniczamy do niskich temp. (do 20°) to procentowa zmiana w gęstości < 1%

zatem można ją zaniedbać, tak samo ciepło właściwe pary wodnej, tylko r wchodzi w

rachubę przy kondensacji. ‖ zawartość pary wody w jednym gramie mieszaniny x
(kondensowana woda)
np. przy oziębieniu

~~$\delta\varphi = \rho_1 c_1 dT + \rho_2 c_2 dT + \rho_2' c_2' dT + A p dv +$~~ $\quad x = \frac{p_2 \cdot 0{,}622}{760} = \varepsilon p_2$ (w milim.)

$\delta\varphi = c_v dT + A p dv + r dx = 0 \qquad v =$

~~$p dv = p(dv_1 + dv_2) \ldots p$~~ ponieważ przy tem przybliżeniu można zastosować

prawo Ch.: ~~$dv = R \frac{dT}{}$~~ $p = \frac{RT}{v}$

$c_v dT + A \frac{RT}{p} \frac{dv}{v} + r\varepsilon dp_2 = 0$

$c_v dT + A \frac{RT}{p} \frac{dv}{v} + r\varepsilon \frac{dp_2}{dT} dT = 0$

$dT\left(c_v + r\varepsilon \frac{dp_2}{dT}\right) = -A p dv$

Ogólnie całkować nie można bo $\frac{dp_2}{dT}$ wchodzi w rachubę tylko dla małych zmian:

$dT = -\frac{A p}{c_v + r\varepsilon \frac{dp_2}{dT}} dv \qquad = \frac{10^6}{42.10^6\left[0{,}1684 + 600.\frac{0{,}622}{760}.0{,}6\right]} dv$

5598
173
193

0·294
0·168
0·462

N.p. $\theta = 10° \qquad \frac{dp_2}{dT} = \frac{0{,}6\ mm}{10} =$

$dT = \frac{dv}{42.0{,}462}$

więc będzie się kondensować:

$\varepsilon \frac{dp_2}{dT} dT = \frac{0{,}622}{760} . 0{,}6\ dT = \frac{0{,}622 . 0{,}6}{760} . \frac{1}{42. \ 0{,}462}$

$= 2{,}53 . 10^{-5}\ dv$ (pro Kgram powietrza)

więc np. dla 1 Kgr powietrza wilgotnego $\quad dT = \frac{dv}{19{,}4} \qquad \frac{1}{0{,}00129}.19{,}4$

z ciśnienia 760 na ciśnienie $760\left(1 - \frac{1}{10}\right) \qquad dv = \frac{1000}{0{,}00129}\frac{1}{10} = \frac{10^5}{1{,}29}$

wydzieli się 2 gr. H_2O

62

Rozkład ciśnienia (i temperatury) w atmosferze wilgotnej

$$\frac{1}{\rho}\,dp = -g\,dz = v\,dp \qquad\qquad pv = RT$$

$$p\,dv + v\,dp = R\,dT$$

$$= R\,dT - p\,dv = dT\left[R + \frac{c_v + r\varepsilon\frac{dp_2}{dT}}{A}\right]$$

$$= dT\left[\frac{c_v + AR + r\varepsilon\frac{dp_2}{dT}}{A}\right] = dT\,\frac{\left(c_p + r\varepsilon\frac{dp_2}{dT}\right)}{A}$$

$$dT = \frac{-Ag}{c_p + r\varepsilon\frac{dp_2}{dT}}\,dz$$

podczas gdy w suchym powietrzu $\frac{Ag}{c_p}\,dz$

$$\frac{980}{42.10^6\left[\begin{matrix}0{\cdot}2375\\+0{\cdot}294\end{matrix}\right]} = \qquad 9912,\ 3488,\ 6424 \qquad 6232,\ 7256$$

0·5315

$$= 439.10^{-5}$$

$1:186 = 53$, 70

to znaczy że na $dz = 100$ m przypadałoby $dT = 0{\cdot}44^\circ$ | Kelvin: 0·53

---

przy $t = 5^\circ$ $\frac{dp}{dt} = 0{\cdot}45$ mm

$$\frac{0{\cdot}622}{760}\cdot 0{\cdot}45\cdot 600 = \qquad 1244,\ 335,\ 168 : 76 = 0{\cdot}221,\ 16$$

$0{\cdot}221 + 0{\cdot}237 = 0{\cdot}458$

$$\frac{980}{42.10^6.\,0{\cdot}458} = \frac{980}{192} = 0{\cdot}510 \qquad 1832,\ 916$$

Jaka kondensacja nastąpi przez zmieszanie 1 gr. pow. wilgotnego nasyconego 0° i 1 gr. 10° ?

Ostateczna temperatura: t

Ciepło zawarte w 1 gr. pow.

$$10c + r(x_{10} + x_0) = 2ct + 2r x_t$$

$$x = \frac{p_2 v}{R_2 \theta} = \frac{p_2}{p}\frac{R_1}{R_2}$$

dla powietrza wilg. $pv = R_1\theta$) $= 0{\cdot}62 \cdot \frac{p_2}{p}$

przybliżenie:

~~(10-2t) c~~

$$(2t-10)c = r(x_{10} + x_0 - 2x_t)$$

$$(t-5)c = r\left(\frac{x_{10}+x_0}{2} - x_t\right)$$

$$= \frac{r \cdot 0{\cdot}62}{p}\left[\frac{p_{10}+p_0}{2} - p_t\right]$$

$p_t = p_5 + (t-5)\frac{dp_2}{dt}$

$$(t-5)\left[c + \frac{0{\cdot}62 \cdot r}{p}\frac{dp_2}{dt}\right] = \frac{0{\cdot}62 \cdot r}{p}\left[\frac{p_{10}+p_0}{2} - p_5\right]$$

~~albo wygodniej z obliczonych x: $(t-5)\left[c_1 + r\frac{dx}{dt}\right] = r\left[\frac{x_{10}+x_0}{2} - x_5\right]$~~

~~$x_0 = 4{\cdot}9 \cdot 10^{-6}$~~

~~$x_3 = 6{\cdot}0$~~

~~$x_5 = 6{\cdot}8$~~ ~~$\frac{dx}{dt} = 0{\cdot}45$~~

~~$x_7 = 7{\cdot}8$~~

~~$x_{10} = 9{\cdot}3$~~

~~14·2; 7·1 − 6·8 = 0·3~~

~~$\Delta t = \frac{600 \cdot 0{\cdot}3 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}2375 + 600 \cdot 0{\cdot}45 \cdot 10^{-6}} = \frac{1}{\frac{0{\cdot}2375 \cdot 10^6}{600 \cdot 0{\cdot}3} + 1{\cdot}5} = \frac{1}{1320}$~~

$p_0 = 4{\cdot}60$

$p_5 = 6{\cdot}53$

$p_{10} = 9{\cdot}16$

$p_3 = 5{\cdot}69$; 1·80; $p_7 = 7{\cdot}49$ } $\frac{dp}{dt} = 0{\cdot}45$

13·76

6·88
− 6·53
0·35

$$\Delta t = \frac{\frac{0{\cdot}62 \cdot 600}{760} \cdot 0{\cdot}35}{0{\cdot}2375 + \frac{0{\cdot}62 \cdot 600}{760} \cdot 0{\cdot}45} = \frac{7}{0{\cdot}2375 \cdot \frac{760}{0{\cdot}62 \cdot 600 \cdot 0{\cdot}35} + 9}$$

$$= \frac{7}{1{\cdot}39 + 9} = 0{\cdot}67°$$

2375 . 76
31.42

= 139

8808
3756
2564
1146
1418

4914
6232
1146

zatem skropli się na 1 gr. pow.:

$$\frac{1}{2}\frac{0{\cdot}62}{760}\left[13{\cdot}76 - 2(6{\cdot}53 + 0{\cdot}67 \cdot 0{\cdot}45)\right] = \frac{1}{2}\frac{0{\cdot}062}{760} = \frac{0{\cdot}8}{2} \cdot 10^{-4}\ \text{gr}$$

13·76; 13·66; 0·10

13·06; 60; 13·66

Jeżeli n. p. na pow. ziemi 10°, to 0° w wysokości cca 1500 m — na $1m^3$: + $1 m^3$ 13.76

to jest cca $\frac{1}{6}$ całej atmosf., dopływa na to że = 150 cm^3 — 0.10 gr. na 150 cm^3 = 0.015

= 0.4 . 10^{-4} . 150 gr = 0.6 . 10^{-2} gr = ~~wysokości~~ — = 0.15 mm

temu odpowiada wysokość ~~[illegible]~~ opadu: 0.06 mm ; więc nadzwyczajnie mało,

zatem z tego źródła tylko mało powstaną opady.

Podczas gdy adiabat. rozprężeniu nam daje: $dT = 2.53 . 10^{-5} dv$

Jeżeli n. p. pójdzie do wysokości 1500 m, tam będzie 0°

zatem na $1 m^3$ pow. wydzieli się $- \frac{9.3 - 4.6}{4.7}$ gr.

Na pow. zawarte od 0° do 1500° przypada zatem 4.7 . 0.15 = 0.7 gr

t. j. opad 7 mm zatem wcale porządny deszcz.

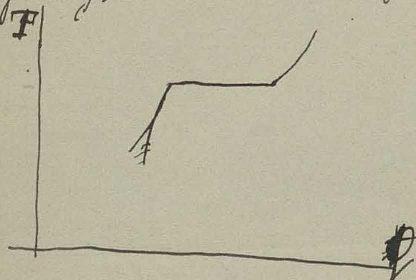
Deszcze pochodzą wszystkie ~~tylko~~ z dolnych warstw atmosf (w ogóle niewysokiego aż do jakichś 3-4000 m).

Cyklony, minima barom. etc.

~~Wrzenie~~ Przejście ze stanu ciekłego do stałego = krzepnięcie i odwrotnie: topnienie

Bardzo ~~pod~~ analogiczne do parowania etc. tylko z tą różnicą że wogóle mała różnica objętości etc.

Oziębiając ciecz ~~ogrzewając ciało stałe~~ której odejmujemy jej ciepło



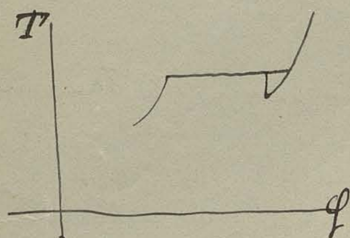
~~Ciało~~ Temperatura spada (i objętość zmniejsza się) aż do pewnej ~~punktu~~ temperatury, przy której zaczyna się wydzielać część ciała stałego

„~~Tą~~ temp. ~~przy~~ którą wskazuje termom. w krzepnącej cieczy = temp. krzepnięcia"

Dopóki wszystko nie skrzepło, temp. pozostanie stała, dopiero od tej chwili dalej

Ewentualnie także może się zdarzyć także podchłodzenie (jeśli ciecz zupełnie nieruchoma albo jeśli bardzo mała

Woda aż do −~~20°~~ 13° wstrząs aż do



dopóki krzepnięcie się rozpoczyna temp. natychmiast wraca do temp. krzep.

Ciepło które trzeba odjąć, aby 1 gr substancji skrzepł = ciepło utajone krzepnięcia i odwrotnie

			Temperatury krzepnięcia:		
N. p. 1 gr H_2O : 80·02 gcal	} entalpia		C ?		
Hg : 2·82			H ?		
			−38·85		
S : 9·4			120 monocl. / 112 romb.		
P : 4·7			44·4		
Zn, Ag : 28·1		Au	417·6	968	1063·5 Holborn
Pb : 5·8			327·7		
Sn		Pt 1800°	231·7		
Na		Os 2500°	97·6		

Nie wszystkie substancje posiadają punkt topliwości!

Se powyżej 50° podnosi się 217° kryst.

Ostat −10°

Szkło 1200−2000°

Amygdalina

cukier trzcinowy 90−160°

Zmiany objętości podczas topn.:

Albo skurczenie albo rozszerzenie

↓		↓	Vicentini i Omodei
wosk		woda	
Pb	$\frac{11{\cdot}005}{10{\cdot}645}$	Bi	$\frac{9{\cdot}673}{10{\cdot}004}$
Cd	$\frac{8{\cdot}7665}{7{\cdot}989}$	Fe	
Sn			
Na			
K			
P			
Hg			

Formuła nasza, ogólnych w rodzaju V.d.W. tutaj nie mamy wcale siłą mniej wyświecone wszystko. Długi czas myślono że punkt krzepnięcia zupełnie stały, dopiero J. Thomson wykazał że zależność jego od ciśnienia można obliczyć z teorji mechanicznej.

Oczywiście rachunek zupełnie analogiczny do cieczy - pary. Nic tam nie zawierało szczególnego założenia że to tylko parowanie.

$T = f(P)$ chyba bo niezal. od x

Spec. vol. = x kg cieczy + $(1-x)$ kg stał. $\quad s = \frac{1}{\rho_{ciecz}} \quad \sigma = \frac{1}{\rho_{stał}}$

$v = x s + (1-x)\sigma \qquad x = \frac{v-\sigma}{s-\sigma}$

T, x niezal.

$$\left.\begin{aligned} \delta Q &= M\,dT + L\,dx \\ \frac{\delta Q}{T} &= dS \end{aligned}\right\}$$ z czego wynika tak samo jak tam: $$\left\{\begin{aligned} L &= T A \frac{dP}{dT}(s-\sigma) \\ c_c - c_{st} &= \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T} \end{aligned}\right.$$

$M = (1-x)\,c'_s + x\,c'_c$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{L}{AT(s-6)} \qquad \frac{dT}{dP} = A\,\frac{T(s-6)}{L}$$

więc punkt krzepnięcia musi się wznosić z przyrostem ciśnienia dla ciał gdzie $s > 6$ (wszystkie prawie) a dla wody spadać.

1849 : James Thomson:

Dla wody:

$\Delta T(\rho_{liq} - \rho_{sol})$

$\rho_{liq} = 0.99988 \quad \approx 1$

$\rho_{sol} = 0.91666 \quad = 0.917$

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\cancel{42.10^6} \cdot 273 \left(1 - \frac{1}{0.917}\right)}{42.10^6 \cdot 80} = -\frac{\cancel{10} \cdot 270 \cdot 83 \cdot \cancel{10}}{\cancel{42.8} \cdot 917 \cdot 10^7}$$

3670

$$= -\frac{3}{4} \cdot 10^{-8}$$

$\Delta T = -0.75 \cdot 10^{-8}\,\Delta P$

$= \cancel{-0.75}\ -0.0075$. Atm.

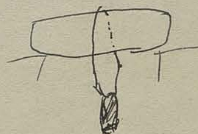
Dośw. William Thomsona: 16.8 Atm − 0.129 = −0.0077/Atm

Tamman −20° 13000 Atm.

W praktyce duże ważne zjawisko „regelacji" polegają na tem↑

N.p. kawał lodu przecięty zapomocą drucika z ciężarem

~~Lodowce~~ przyczynia się do ruchliwości lodowców etc



Większa część innych ciał odwrotnie się zachowuje

Doświadcz.: Demerliac, Hopkins, Battelli

	0	792 Atm
Walrat	51°	80.2°
Wosk	64.5°	80.2°
S	107°	140.2°

Amagat

	1 Atm	1160 Atm
CCl_4	−30°	+19.5
C_6H_6	+5.4°	700 Atm. +22°

Tamman Dimethyläthylcarbinol f. 96

1 Atm	−8.5
1900	23.3
4000	39.0
8000	53.4
10000	60.0

Damien: Naphtylamin. $C_{10}H_7 \cdot NH_2$

p	1	62	81	143	173
T	49.75	50.49	50.54	50.01	49.65

musi więc najpierw zachowywać się jak wosk, później jak woda a w punkcie gdzie maksymalna temp. krzepnięcia musi być $\rho_{liq} = \rho_{sol}$

To nasuwa ciekawe wnioski ze względu na analogię z ~~dla~~ parowaniem

Tam $\rho_1 = \rho_2$ tylko w punkcie krytycznym

w tym punkcie jednak ~~[illegible]~~ $r = 0$ i ~~[illegible]~~ wogóle już nie było różnicy

Tutaj inaczej.

Zdaje się że dla przemian stało-ciekłych nie istnieje punkt krytyczny

Tammann.

Co w ogóle różni zasadniczo stan stały od ciekłego?

Nie mamy jeszcze odpowiedzi zupełnie wystarczającej

Niektóre ciała które nazywamy stałemi mięknią powoli bez topnienia.

II $c_{liq} - c_{sol} = \frac{dL}{dT} - \frac{L}{T}$

$$\frac{dL}{dT} = c_{liq} - c_{sol} + \frac{L}{T}$$ doświadczenie mało

tylko ~~[illegible]~~ wogóle (nie mamy wyjątku) $c_{liq} > c_{sol}$

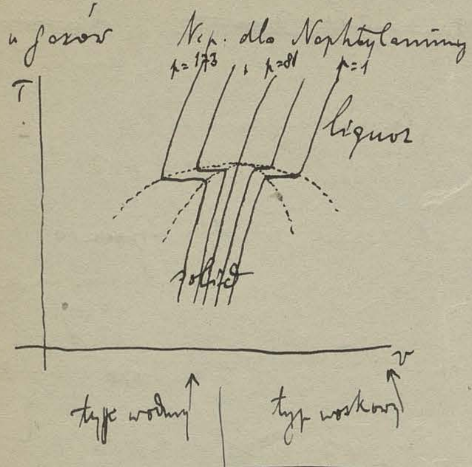
zatem $\frac{dL}{dT} > 0$ co doprawdy widzimy przykłady w teorii

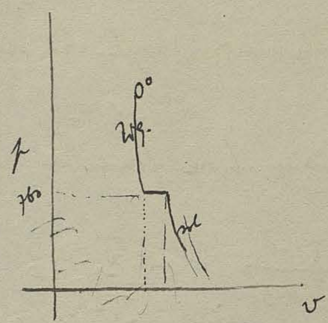
(zapomocą podchłodzenia)

Petersson: H_2O:

T	L
0°	~~[illegible]~~ 80·02
−2·8	77·85
~~[illegible]~~ −5°	76·75
−6·5°	76·00

Możemy teraz przedstawić te przejścia za pomocą całej sieci krzywych podobnie jak u gazów N.p. dla Naphtylaminy





Znana rzecz że nie tylko ciecze parują ale także ciała stałe, choć ciśnienie pary zwykle dosyć małe:

H_2O:

t=	0°	−30°	−50°	−80°
p=	4·58	0·284	0·029	0·0004 mm

Takich ciśnień naturalnie nie można mierzyć już bezpośrednio barometrycznie lecz innemi pośredniemi sposobami.

Manometrycznie (Pfaundler dla Hg) opierając się na prawie Daltona:

1 l powietrza tyle pary wtedy zabsorbuje jak gdyby było próżnio

więc N.p. rtęć rozdrobiona kropelkami w rurkach, odważonych. Przepuszcza się pewną ilość powietrza n.p. 10 l. i mierzy się ubytek w wadze

Podobnie dla H_2O ~~N.p. −30° $\frac{0·284}{760} \cdot 10^5 \cdot 0·62 \cdot 0·00129 = 0·3$~~

−15°	−10°	−5°	0°	5°	10	15°
1·26	1·97	3·03	4·58	6·53	9·18	12·73

~~Jedne~~ Parowanie ciał stałych ~~[illegible]~~: sublimacya

Niektóre ciała przy zwykłej temp. ~~[illegible]~~ np. ~~Kamfora~~ Kamfora (CO_2 poniżej 80°)

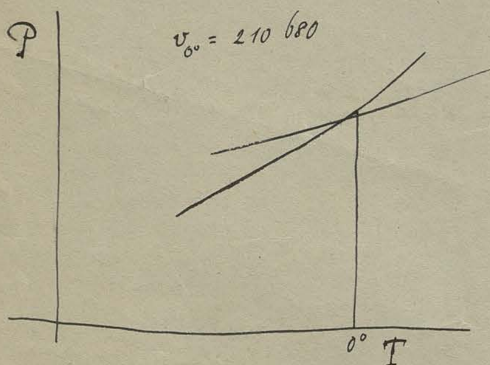
lód temp. 0° sublimujący wymaga ciepła sublimacyi $L + r$

$80 + 607$

Dla ~~[illegible]~~ sublimacyi będą formułki zupełnie analogiczne jak dla topnienia lub parowania

$$\frac{dT}{dP} = \frac{AT(s-\sigma)}{L+r} \neq \frac{AT\, v_{par}}{L+r}$$

$v_{par} = 205 . 10^3$ | $= \frac{760}{760} \cdot$ ~~[illegible]~~ $= 205 . 10^3$



$$\frac{dP}{dT}^{atm} = 10^{-6} \cdot \frac{687 . 42 . 10^6}{205 . 10^3 . 273}$$

$$= \frac{\overset{2417}{68 . 42} \cdot 3}{28} = 51 . 10^{-4}$$

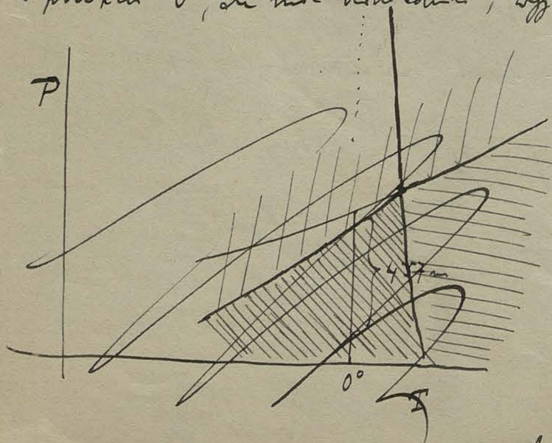
$$\frac{dP}{dT}^{mm} = 0{\cdot}38 \text{ mm}$$

podczas gdy dla wody-pary $\frac{dP}{dT} = \frac{r}{\dots} = \frac{607}{687} \cdot 0{\cdot}38$

różnica nachylenia $= \frac{80}{687} \cdot 0{\cdot}38 = 0{\cdot}04$ mm

W którym punkcie te dwie krzywe się spotkają?

W punkcie 0°, ale nie dokładnie; wyjdźmy z krzywej ciecz-para



teraz krzywą ciecz-lód

ciśnieniu jednej atm odpowiada $t = 0$

0 odp. $t = +0{\cdot}0075$

W punkcie przecięcia będzie więc równowaga ciecz-para i ciecz-lód

zatem też para-lód ~~[illegible]~~

bo zamiast zawsze para-ciecz-lód takie wprost para-lód

ilość lodu tego lub wody powyżej przez czas

536
80

Calorymetr Bunsena   objętościowy lub ciężarowy

IV). Także metody elektryczne itd.

III Wszystkiemi temi metodami

jednakowe liczby się otrzymuje; zawsze też jeżeli ciało przejdzie różną temp., to przy oziębieniu oddaje pewną ilość ciepła zupełnie niezależnie od tego czy to szybko czy powoli następuje. $\therefore \delta Q = dU$

III Tak dalece wszystko w zgodzie z pojęciem ciepła jako fluidum nieważkiego, jako substancji, a tak samo też w przewodn. cieplnem.

Tak dalece wszystko w zgodności z obrazem ciepła jako substancji.

Ale są przypadki gdzie to niemożliwe.

Np. krzesiwo pneumat. (1803) z czego powstaje ogrzanie?

myślano że wyciska się „caloric" tak jak wodę z mokrej gąbki

ale gdyby to prawda to musiałoby ciepło właściwe gazu ~~[illegible]~~ zmniejszać się z zgęszczeniem — co nie zachodzi. Jedynie możliwe: powstało ciepło. | Różnica ciepła wł. C   Laplace (1816)

Wytwarzanie ciepła przez tarcie, ogrzanie kół szybko porusz. z tarciem

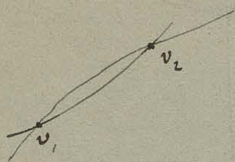
Rumford wiercenie luf armatnich, wiele toczenie metalu | ciepło właś. przed i potem równe

Carnot († 1832 cholera) sam zupełnie dokładnie wyrażał ale już nie ogłosił   Séguin (1839)
1878 publ.

Dopiero R. Mayer (1842) i Joule (1843)   Helmholtz (1847)

& Colding

Wstęp mechan.



$$\frac{m v_2^2}{2} \lesseqgtr \frac{m v_1^2}{2}$$

$$\Delta \frac{m v^2}{2} = \int d\left(\frac{m v^2}{2}\right) = \int (X\,dx + Y\,dy + Z\,dz)$$

różnica: $\frac{m v_2^2}{2} - \frac{m v_1^2}{2}$ = praca (całkowita) = f. (1, 2, drogi)

Zmienić między początkową prędkość i kierunek tejże
Często zdarza się że ~~[illegible]~~ praca niezależna od drogi (prędkości i od)

$$P = f.(1, 2)$$

nazywamy taki układ: konserwatywnym, bo wracając do tego samego punktu praca = 0
en. kin. tosama

możnaa także wtedy napisać $P = f.(1, 2) = V(2) - \varphi(1)$
$= U(1) - U(2)$

zatem: $\frac{m v_2^2}{2} + U_{(x,y,z)}(2) = \frac{m v_1^2}{2} + U(1)$

U = energia potencjalna

zachow. energii mechanicznej wyłącznie w układach konserwat.

wtedy zatem $F_s = -\frac{dU}{ds}$

jeśli mamy siłę w trzech kierunkach $X = -\frac{\partial U}{\partial x}$
$Y =$
$Z =$

Wtedy mamy jeśli punkty bardzo blisko:

$$\Delta\left(\frac{m v^2}{2}\right) = \Delta(P) =$$

$$m v \frac{dv}{dt} = \frac{dP}{dt}$$

$$\underbrace{m w}\ \frac{ds}{dt} = \frac{dP}{dt}$$

$$F_s\ ds = dP$$

zatem także $P = \int F_s\,ds$

$\int \Delta \frac{m v^2}{2} = \int \Delta m \left(\frac{\dot x^2}{2} + \frac{\dot y^2}{2} + \frac{\dot z^2}{2}\right)$
$= m \frac{d\dot x}{dt}$
$\int (X\,dx + Y\,dy \ldots)$

$m w$ nazywamy siłą przypad. w kierunku drogi
~~[illegible] całkowita~~

W przyp. dalszych przeciwnym układ dyssypacyjny

Przykłady :

Ciężkość: $\frac{mv^2}{2}$ zależy tylko od poziomu (Galilei)

Sprężyna wraca z tą samą prędkością do punktu równow.

jeżeli ciało zawiesimy na sprężynie spoczynek : możemy albo powiedzieć że nie ma siły

albo też co wydaje się rozsądniejszym powiedzieć że istnieją siła ciężk. i taka sprężyst.

ale że one mają kierunek przeciwny ~~ich~~ niweczą się i dają rezultat zero.

Więc uogólniamy pojęcie siły o tyle że przypuszczamy możliwość równoważenia

lub wogóle współdziałania sił. Według dowolności możemy wtedy albo mówić

o sile wypadkowej, albo o składowych. (To ostatnie blisko związane z ciałami

otaczającemi)

Wskutek tego metody do mierzenia sił składowych

nie tylko dynamiczne

ale i statyczne (np. za pomocą sprężyny)

W ten sam sposób też uogólniamy pojęcie pracy

Dwie siły są równoważące

przesuwając punkt (z prędkością nieskończenie małą?) praca = 0

ale możemy to rozłożyć w pracę dodatnią

ciężkości i ujemną sprężyny.

Podobnie ciśnienie par gaz wywierane na tłok w cylindrze równoważy ciężarem lub sprężyną

barometr lub manometr rtęciowy | metalowy manometr sprężynowy

~~jeżeli tłok przesuniemy nadto~~ to

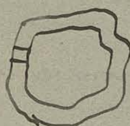
Albo wewnątrz próżnia, zewnątrz powietrze atmosf.

sprężyna wewnątrz równoważy ciśnienie

Przy tym fakt doświadczalny który zostanie w związku z nieścisłościami miary i gazów, że mi porządku przeczystości? portałowej: że siła ciśnąca prop. do powierzchni

na jedność powierzchni p

więc praca



przy przesunięciu

$$p\Omega . \Delta s = p\Delta v$$

to samo jeśli kształt masy gazu jakikolwiek inny dowolny, dla ciśnienia równomiernego:

$$\sum p\, d\omega\, \delta s = p \sum d\omega\, \delta s = p \sum dv = p\Delta v$$

Powrócimy obecnie do obliczenia R. Mayera

$1 atm = 76 . 13{\cdot}596 . 980{\cdot}6$ (15°)

$= 1{\cdot}013 . 10^{6}$

$v = v_0(1+\alpha\vartheta)$ $\quad P = p\alpha\vartheta v_0$

$\varphi = (C-c)\, v\rho\theta$

$$J = \frac{P}{\varphi} = \frac{p\alpha\vartheta v}{(C-c)v\rho\vartheta} = \frac{p\alpha k}{C(k-1)\rho} = \frac{76 . 980 . 13{\cdot}6 . 1{\cdot}405}{273 . 0{\cdot}405\ 0{\cdot}001293 . 0{\cdot}2375}$$

$$= \frac{10^6}{10^{-4} . 1{\cdot}5^2 . 109} = \frac{10^8}{2{\cdot}25 . 1{\cdot}09} = \frac{10^8}{2{\cdot}4} = 42 . 10^6$$

1 cal. $= 4{\cdot}190 . 10^7$ Erg $= 427{\cdot}3$ kgm

10^7 Erg $= 1$ Joule

$\frac{1 \text{ Joule}}{\text{sec}} =$ Watt

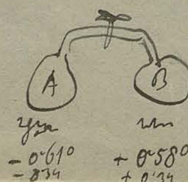
Koń parowy 75 kgm $= 736$ Watt

to niedokładna metoda bo nie znamy zupełnie dokładnie k $\quad 1{\cdot}41$ / $1{\cdot}40$?

do tego nie wiadomo czy wszystkie cała różnica ciepła tylko idzie na rozszerzanie ?

To przyjmuje za podstawę.

Gay Lussac 1807



a nie daje dokładnej metody

ciepło w pracę to z

Jeśli jakąkolwiek drogą (z pewnej ilości ciepła otrzymamy pewną ilość pracy; zawsze tą samą

Niemożliwość perpetuum mobile I rodzaju } To jest ścisły dowód

przy procesie kołowym

więc (energia nie ginie; jakkolwiek zużytą [nie ciepło ale]) o tyle teraz powstanie wyd. ciepło poprawione

więc każde ciało przy swej temp. i obj. posiada pewną energię wewnętrzną, zawsze

gdy w tym stanie to tę samą ilość.

(Przypuśćmy więc ($U = f.(v, \theta)$ bezpośrednio dla gazów i ciał stałych; dla których zależna jest od większej ilości zmiennych (stan krystaliczny etc)

że to jest ciało znajdujące się pod równomiernem ciśnieniem p wtedy $\varphi(p, v, \theta) = 0$

Wogóle $\delta Q = dU + A\,\delta W$

zasadnicza różnica od dawniej

że δW zależy od rodzaju procesu

różne dla różnych dróg

nie jest różniczką zupełną!

Gazy idealne

Izoterm. zmiany : $v = \frac{R\theta}{p}$

Adiabat. : $0 = c\,d\theta + Ap\,dv$ Ad.

można wprowadzić : $Q = U + W$

ale podczas gdy U zależy tylko od stanu chwilowego to W zależy od rodzaju ... od drogi

$\Delta Q = U_1 - U_2 + W_1 - W_2$

Joule [$\Theta | \Theta$] tarcie w wodzie etc. Bardzo zgrabny aparacik

Rowland 1879 dla cal. 0° ~~42~~ 4'2·24. 10^7

15° 4'1·89. 10^7

średnia cal ~~4'170~~ . 10^7

4'2 ~~1~~ 3

~~4'189 : 1'0045~~
~~19~~ 189

4'170

~~4'224 : 1'0045~~
19

Miculescu 1892

Elektr. Joule
Dieterici

15–16° 4'187.10^7 erg

Hirn uderzenie

Sformułowanie matem.

$\delta Q = dU + \delta P$

$\delta Q = dU + ~~A~~ A p\, dv$ jeśli (praca = przezwyciężeniu) ciś. jednorodnego

U Energja wewn. zależ od v, θ = cały zasób energji cieplnej i pracy mech. który z niego wydobyć byśmy mogli

1). $c_v\, d\theta = dU_1$

2). $C_p\, d\theta = dU_2 + Ap\, dv$

$dU = \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta$

jeśli $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ to

Tak jest przy rozprężaniu i dośw. Gay Lussac, Joule, Thomson

$c\,d\theta = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta$

$C\,d\theta = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta + Ap\,dv$

$\therefore\ A = \frac{C - c}{p} \frac{d\theta}{dv}$

$pv = R\theta$

$\left(\frac{dv}{d\theta}\right)_{p\,\text{const}} = \frac{R}{p}$

$A = \frac{C - c}{R}$

$C - c = AR$

stopniowy rozwój zasady zachow. energii

pojęcie ścisłe energii mechanicznej

za czasem też przekonanie o niemożliwości perpetuum mobile innemi sposobami

tak że od 1775 Akad. par. już postanowiła nie przyjmować prac

~~[illegible]~~ błąd powstał tylko z tego że trzymano się powszechnie błędnej

w związku z wyobrażeniem o niezniszczalności ciepła

analogii (Carnot w pierwszych pracach) wody spadającej z wysokości tak że

jako ~~motor~~ odpowiednika pracy mechanicznej uważano obniżenie temperatury i ilość ciepła

Dopiero naukowa Mayera, Joule'a i innych polegała właśnie na tem że poznali fakt

że ilość ciepła sama — odpowiada pracy czyli energii mechanicznej

Nauka i Hyp.

wypowiedzenie zasady: Planck p. 111 Poincaré p. 104–114

~~[illegible]~~ Ile razy system materialny przejdzie ze stanu 1 do 2 (bez względu na

drogę) skutek prac zależy od stanu zewnętrznego (mierzony w jednostkach [illegible])

posiada wartość tę samą niezależnie od ~~[illegible]~~ rodzaju przemian.

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \rho\frac{\partial u}{\partial x} = 0$$

ciepło przy okrzepnięciu punktu byłoby = 0 zatem para = 0

To jest jednak jedyny punkt „potrójny" możliwy, ~~bo odtąd na lód~~

~~krzywa~~ w nim musi się przecinać krzywa para lód, z wyjątkiem przedłużenia

P

lód

woda

para

4·57

0°

0·0075

T

W praktyce sprawdzić często lód, woda, para obok siebie, i nie widać szybkiej przemiany ale tylko dla tego że obecne jest przeważnie powietrze w którym parowanie i dyfuzya tak powoli następuje. Gdybyśmy powietrze usunęli np. za pomocą pompy pneumatycznej, to byśmy się łatwo przekonali że danemu ciśnieniu i temper. może odpowiadać tylko jeden stan. Zwykle jednak ciśnienie nie jest dane, ono samo się ustanawia jeżeli para temperatury atmosfery.

Np. lód woda w naczyniu teraz podnosimy tłok tak że się tworzy próżnia. Para ją wypełni ale jakie będzie mieć ciśnienie czy takie jakie odp. wodzie czy lodzie? Ani jedno ani drugie ściśle. Para wodna większe ciśnienie więc więcej jej wytworzy, będzie się kondensować na lodzie [i jeżeli ciepło wytworzone się usunie) aż cała woda się zamieniło w lód. To pochodzi z tego że : musi być ciśn. pary ponieważ objętość tak wielką zrobiliśmy że dla lód nie wystarczy i musi być temp. 0°, zatem tylko lód-para stale możliwe.

Jest to ~~szczególny~~ przykład równowagi systemu „jednej substancyi w trzech fazach", o których to później jeszcze będzie mowa.

Dotychczas używaliśmy metody Clausiusa. Inna metoda zużytkowania zasad termodyn.

Helmholtz
Massieu, Gibbs, Duhem:

I). $\delta Q = dU + Ap\,dv$

$\frac{\delta Q}{T} = dS$

przy tem dwie funkcye nieznane U, S wprowadzone, choć właściwie one są połączone przez równanie, więc możnaby jedną wyeliminować, wogóle czy nie można właściwości ciał i zmiany ich wyrazić za pomocą jednej funkcyi? (Gibbs 1876)

Dwie takie funkcye

$U - TS = F$ (Helmholtz 1882: freie Energie) $= -H$ (Massieu 1877) fonctions caractéristiques

$U - TS + Apv = \Phi$ potentiel thermodynamique Duhem 1886

Tego ostatniego używać praktyczniej jeśli się obiera T i p jako zmienne niezależne (co zwykle następuje)

$\frac{1}{T}(dU + Ap\,dv) = dS$ z czego:

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\partial S}{\partial T} \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - S - T\frac{\partial S}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T} = -S$$

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + Ap\frac{\partial v}{\partial p}\right) = \frac{\partial S}{\partial p} \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T\frac{\partial S}{\partial p} + Av + Ap\frac{\partial v}{\partial p} = Av$$

~~więc można obie zasady wyprowadzić z jednej~~

$$U = \Phi - T\frac{\partial \Phi}{\partial T} - Ap\frac{\partial \Phi}{\partial p}$$

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{1}{v}\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p\,\partial T} = \frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p\,\partial T}}{\frac{\partial \Phi}{\partial p}} \qquad \beta = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}}{\frac{\partial \Phi}{\partial p}}$$

$$C_{p} = \frac{\partial U}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} - p \frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T}$$

$$C_p = \frac{\partial U}{\partial T} + p \frac{\partial v}{\partial T} = -T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}$$

Jeśli T v niezal. zmienne, to lepiej wziąć F

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T} \qquad \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S = -S$$

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + Ap\right) \qquad \frac{\partial F}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T\frac{\partial S}{\partial v} = -Ap$$

$$U = F - T\frac{\partial F}{\partial T}$$

$\alpha =$
$\beta =$ } nie ma bo v niezal. zmienna

$$C_v = -T \cdot \frac{\partial^2 F}{\partial T^2}$$

~~dU - T dS = ...~~

I/. Zgrzytka adiabatyczna odwracalna skrzydłem przez $\delta Q = 0$ zatem $dS = 0$

przy nieodwracalnych to się nie stosuje wcale

I Proc. odwr. — ciężar praca $\varphi \to W_1$

II nieodwr. — praca ciężar $W_2 \to \varphi$

wydajność E_1 — E_2

$W_1 = E_1 \varphi_1$ — $W_2 = E_2 \varphi_2$

zrobimy $\varphi_1 = \varphi_2$ wtedy efekt ostateczny

praca $W_1 - W_2$ została wykonana kosztem ciężaru $(E_1 - E_2)\varphi$

przy czem, ciężar wzięty O zużyto więc

$W_1 - W_2 \gtrless 0$

$E_1 - E_2 \gtrless 0$

$E_1 \gtrless E_2$

Nieodwracalne muszą mieć mniejszą wydajność aniżeli odwracalne bo

I). odw. II irrev.

I) T_1 ... odd. φ_1 $\qquad \varphi_1 = \varphi_2 + W$

T_2 ... pobr. φ_2

$\varphi_1 > \varphi_2$

II). T_1 ... pobr. φ_1' $\qquad \varphi_1' - \varphi_2' = W$

T_2 ... odd. $-\varphi_2'$

$\varphi_1' > \varphi_2'$

uwzględniamy tak ażeby praca równa: $\varphi_2 - \varphi_1 = \varphi_2' - \varphi_1' = -W$

$$\varphi_2 - \varphi_2' = \varphi_1 - \varphi_1'$$

wtedy praca ~~…~~ całkowita $= 0$

a ciepło $\varphi_2 - \varphi_2'$ z niższej temp. na wyższą

więc $\varphi_2 - \varphi_2' \leqq 0$

$$\varphi_2 \leqq \varphi_2'$$

$$\varphi_1' \geqq \varphi_1$$

$$\varphi_1 = \varphi_2 + W \qquad \varphi_1' = \varphi_2' + W$$

$$E = \frac{\varphi_1 - \varphi_2}{\varphi_1} = \frac{W}{\varphi_1} \qquad E' = \frac{\varphi_1' - \varphi_2'}{\varphi_1'} = \frac{W}{\varphi_1'}$$

$$E' < E$$

zatem dla nieodwracalnych:

$$1 - \frac{\varphi_2}{\varphi_1} > 1 - \frac{\varphi_2'}{\varphi_1'}$$

$$\frac{T_2}{T_1} < \frac{\varphi_2'}{\varphi_1'}$$

$$\frac{Q_1'}{T_1} < \frac{Q_2'}{T_2}$$

$\frac{Q_1'}{T_1} - \frac{Q_2'}{T_2} < 0$ Przy tem Q było brane z wartości bezwzględnej

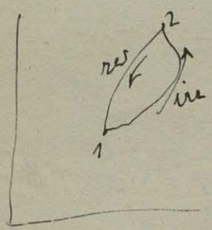
jeśli odtąd przez znak + oznaczamy Q pochłonięte, – oddane

$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0$ ogólnie $\sum_{\circlearrowleft\, irr} \frac{\delta Q}{T} < 0$

~~[illegible]~~ podczas gdy ~~dla~~ $\sum_{\circlearrowleft\, rev} \frac{\delta Q}{T} = 0$

Więc proces kołowy który będzie irr. między 1, 2 można złożyć z dwóch części jednej irr drugiej rev

2 = stan późniejszy (z którego ~~[illegible]~~ można zeń wrócić odwr. drogą powrotną)



$\int < 0$

$= \int_{irr\,1}^{2} + \int_{rev\,2}^{1} < 0$

$irr \int_1^2 < rev \int_1^2 = S_2 - S_1$ (trochę więcej niż pod względem logicznym do S przecież określone tylko dla rev.)

Jeśli teraz system odosobniony to $\delta Q = 0$ $\quad S_2 - S_1 > 0$

$S_2 > S_1$

<u>Entropia rośnie lub pozostaje stała</u> w każdym systemie odosobnionym (izolowanym)

Takim systemem adiabat. jest wszechświat. Twierdzenie Clausiusa: Entropia wszechświata dąży do maximum jest ekstrapolacją nieuzasadnioną. Zupełnie inny pogląd z punktu widzenia niedeterministycznego (Boltzmann)

Więc $\delta S < 0$ nie możliwe

$\delta S = 0$ możliwe i odwracalne = stany równowagi bo równej skłonności do przejścia w jednym kierunku jak drugim.

$\delta S > 0$ " nieodwracalne nie może się cofać musi się posuwać wprzód tam

Z punktu mechanicznego Boltzmann: uporządkowane systemy wskutek własnego odbicia zawsze wewnętrznie powiększają nieporządek

Ruchy molarne zamieniają się w molekularne i atomistyczne.

(W ściśle biorąc wszystko jest mniej więcej periodyczne.

To się odnosiło do systemów izolowanych (adiabatycznych)

W praktyce nie napotykamy na takie przypadki.

Częściej da się urzeczywistnić przemiana <u>izotermiczna.</u>

T = const. w jaki sposób [utrzyma się system] jeśli stan równ. [zmienia] stany skupienia, odbiera ciepło chemiczne etc ale stała temperat.

Zawsze, [także] wtedy jeszcze ważnym prostszy rezultat.

też $\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \leqq S_2 - S_1$ tylko że teraz nie można postawić $\delta Q = 0$ tylko T = const

$$\frac{Q_2 - Q_1}{T} - (S_2 - S_1) \leqq 0$$

według (I) mamy jednak: $Q_2 - Q_1 = U_2 - U_1 + W_1^2$

$$\therefore \quad U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) + W_1^2 \leqq 0$$

Teraz dwa specjalne [najczęstsze] przypadki możliwe:

I). Praca zewnętrzna = 0 więc (wykluczając jeszcze specjalne np. magnetyzm etc siły) i ograniczając się do prac $p\,dv$

jeśli v = const to praca ciśnienia = 0

$W_1^2 = 0$

Warunek dla możliwych zmian:

$U_2 - TS_2 - (U_1 - TS_1) \leqq 0$ t.j.: $F_2 - F_1 \leqq 0$

$F_2 \leqq F_1$ t.j. Energja swobodna może się tylko zmniejszać

Zatem stan równowagi takiego systemu będzie określony przez

$F_2 = F_1$ t.j.

$\delta F = 0$

II). Praca polega na przezwyciężeniu ciśnienia p (stałego i równego w całym systemie)

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) + A p (v_2 - v_1) \leqq 0$$

$$U_2 - T S_2 + A_p v_2 - (U_1 - T S_1 + A_p v_1) \leqq 0$$

$$\Phi_2 - \Phi_1 \leqq 0$$

$$\Phi_2 \leqq \Phi_1$$ potencjał termodynam. przy przemianach

izotermicznych i izopiestycznych może się tylko zmniejszać

wskutek dążności się zmniejszenia będzie zmiana

ostateczny układ niezmienny dopiero wtedy jeśli

$\delta \Phi = 0$ więc jeśli Φ będzie Minimum

Do czego to będzie można zastosować? ; Tam gdzie stan izoterm. izopiest.

Wyglądem ciał jednorodnych nie nowego się nie dowiemy.

Ale ważnie dla ~~ciał~~ systemów złożonych z różnych części, chemicznie różnych lub

stanów skupienia, które na siebie wzajemnie oddziaływują.

Jest to pole bardzo obszerne.

N.p. ~~[illegible]~~ Parowanie cieczy.

Mieszanina x pary $1-x$ wody

$$\Phi = x\Phi_p + (1-x)\Phi_w \qquad \delta\Phi = 0 \qquad (\Phi_p - \Phi_w)\,\delta x = 0$$

więc konieczny warunek:

$(\Phi_p - \Phi_w)\,\delta x \leqq 0$ więc jeśli $\Phi_p > \Phi_w$ wtedy musi $\delta x < 0$ następi ~~~~ skroplenie

$\Phi_p < \Phi_w$ $\delta x > 0$ parowanie

$\Phi_p = \Phi_w$ równowaga, stan niezmienny

Φ nie może być funkcją v tylko $p\,T$ [nad linią: p, T zmienne niezal.]

więc $\Phi_p(p,T) - \Phi_w(p,T) = 0$

To zwiąży $p = f(T)$

co określi krzywą prężności pary

Takie p oznaczamy przez P.

Dla dwóch punktów na tej krzywej nieskończenie bliskich

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\Phi_p - \Phi_w\right]_T dp + \frac{\partial}{\partial T}\left[\Phi_p - \Phi_w\right]_p dT = 0$$

Według dawniejszych formułek mamy jednak $\frac{\partial \Phi}{\partial p} = Av$ $\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S$

$$(v_p - v_w)\,dP = (S_p - S_w)\,dT$$

s σ

różnica entropii w stanie ciekłym i gazowym $= \frac{\delta Q}{T} = \frac{r}{T}$

$$r = AT(s-\sigma)\frac{dP}{dT}$$

Ażeby otrzymać także drugie równanie ~~dla~~ różniczkujemy Φ drugi raz

Najpierw z tego:

$$\frac{dr}{dT} = A(s-\sigma)\frac{dP}{dT} + AT\left(\frac{ds}{dp} - \frac{d\sigma}{dp}\right)\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 + AT(s-\sigma)\frac{d^2P}{dT^2}$$

[nad linią: $+ AT\left(\frac{ds}{dT} - \frac{d\sigma}{dT}\right)\frac{dP}{dT} +$]

a różniczkując $\frac{\partial \Phi}{\partial p}\frac{dP}{dT} + \frac{\partial \Phi}{\partial T} = 0$:

$$\frac{\partial^2 \Phi_{p,w}}{\partial p^2}\left(\frac{dP}{dT}\right)^2 + 2\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p\,\partial T}\frac{dP}{dT} + \frac{\partial \Phi}{\partial p}\frac{d^2P}{dT^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2} = 0 \quad \Big|\ \text{ze znaczkiem } p, w$$

Podstawiając teraz dawniejsze formułki:

$$T\frac{d^2P}{dT^2}(s-\sigma) + T\left(\frac{dP}{dT}\right)^2\left(\frac{ds}{dp}-\frac{d\sigma}{dp}\right) + 2T\frac{dP}{dT}\left(\frac{ds}{dT}-\frac{d\sigma}{dT}\right) = (C_p - C_v)_{p\,const}$$

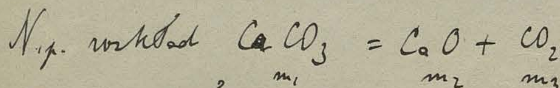
$$\pm (s-\sigma)\frac{dP}{dT}$$

$$\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = \left[\left(C_p - T\alpha s\frac{dP}{dT}\right) - (C \ldots)\right]$$

Więc te same formułki ~~inną~~ tą metodą jak dawniej.

O równowadze systemów chemicznych

~~Także~~ Także zjawiska przemiany stanu skupienia można podciągnąć pod to określenie


N.p. rozkład $\underset{m_1}{CaCO_3} = \underset{m_2}{CaO} + \underset{m_3}{CO_2}$

Mamy 3 ~~ciała~~ substancye między któremi związek: $dm_1 : -dm_2 : -dm_3 = \ldots$

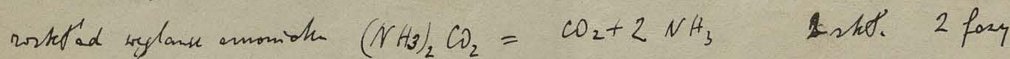
za każdą znikającą cząsteczką $CaCO_3$ występuje jedna CaO i jedna CO_2

Podobnie: Parowanie wody m_1 wody m_2 pary $dm_1 = -dm_2$

Gibbs'a nomenklatura: α) ilość chemicznie różnych substancyj (3 w I, 1 w II)
= ilość składników

β) ilość części pod względem fizycznym jednorodnych, oddzielonych od siebie powierzchniami ograniczającemi = ilość faz (n.p. 2 w II)

Woda, lód, para 1 składnik w 3 fazach


rozkład węglanu amonu $(NH_3)_2CO_2 = CO_2 + 2NH_3$ 2 skł. 2 fazy

---

gramodrobina = masa tyle gramów jak ciężar drobinowy

n = ilość gramodrobin w całej substancyi n.p. $1\,kg\ H_2O = \frac{1000}{18} = 55$ gramodrobin

jeśli taka dysocyacya etc. to zmniejsza się ilość n_1 a powiększa n_2 n_3

$$dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$$

Twortyjemy najlepiej znane gazy więc tak tutaj wyjdziemy z nich.

Obliczyć ~~potencyał termodyn~~ Entropię mieszaniny gazów | I/. założenie prawa Ohma; II/. " " Daltona

Np. 2 gazy mieszanina T, p

$$p = p_1 + p_2 \qquad p_1 = \frac{r_1 T}{V} \qquad p_2 = \frac{r_2 T}{V} \qquad r_1 : r_H = \omega_H : \omega_1$$

$$r_1 = \frac{r_H \omega_H}{\omega_1}$$

$$p_1 = \rho_1 r_1 T \qquad p_2 = \rho_2 r_2 T$$

$$\rho_1 = \frac{n_1 \omega_1}{V}$$

$$p_1 = n_1 \frac{HT}{V} \qquad p_2 = n_2 \frac{HT}{V}$$

$n_1 = \frac{V\rho_1}{\omega_1} =$ ~~gęstość~~ masa / ~~cięż. cząstecz.~~ = ~~A/ω₁~~ ilość molów

$$p = (n_1 + n_2) \frac{HT}{V}$$

$$\Phi_1 = U_1 - TS_1 + p_1 V$$

$$\Phi_2 = U_2 - TS_2 + p_2 V$$

$$\Phi = U - TS + pV$$

$$\frac{p}{\rho} = RT \qquad p = \frac{RT}{v} = \frac{\mu RT}{\mu v} = \frac{HT}{V/\omega} = n$$

I/. Względem U: $U = U_1 + U_2$ $\quad$ $\left.\begin{matrix}U_1\\U_2\end{matrix}\right\}$ en. wew. odp. gazów przy tej temp. (niezal. od objętości)

Bo jeśli się miesza dwa gazy o równym ciśnieniu i temperat. to praca zewnętrzna = 0 zatem $\delta Q = dU = c\,dT$ a doświadczenie pokazuje że to = 0 że nie następuje ogrzanie ani ochłodzenie

II/. Względem p już wiemy $p = p_1 + p_2$

III/. Względem S:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + Ap\,dV}{T} = \frac{dU_1 + dU_2 + A(p_1 + p_2)\,dV}{T} = ~~dS_1 + dS_2~~$$

~~zatem $S = S_1 + S_2$ … stałą może stać się = 0 przez właściwe przyjęcie …~~

i $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$

↑ ? to więcej jeszcze!

$$ds_1 = \frac{du_1 + A p_1 dv_1}{T}$$

$$v_1 = \frac{V}{n_1} \qquad du_1 = c\,w_1\,dT$$

γ_1 = ciepło molekularne

Entropia jednej gramodrobiny

$$= \sum \int n_1 \left[\gamma_1 \frac{dT}{T} + A \cdot \frac{n_1 H}{V_1} \frac{dV_1}{n_1}\right]$$

$$v_1 = \frac{V}{n_1}$$

$$= \sum n_1 \left[\gamma_1 \log T + AH \log V_1 + \text{const}\right]$$

$$V = \frac{(n_1+n_2) HT}{p}$$

$$= \gamma_1 \log T + AH \log \frac{(n_1+n_2) HT}{p\, n_1} + \text{const}$$

$$= \gamma_1 \log T + AH \left[\log\left(\frac{T}{p}\right) + \log\frac{(n_1+n_2)}{n_1}\right] +$$

$$\frac{n_1}{n_1+n_2} = h_1 = \text{stosunek gramodrobin do całej ilości gramo}$$

$$= \sum n_1 \left[\gamma_1 \log T + AH \log \frac{T}{p} - AH \log h_1 + k_1\right]$$

s_1 = taka entropia jaka by odpowiadała gazowi T, p

stąd powiększenie entropii przy mieszaniu się gazów (Gibbs Paradoxon) w związku z nieodwracalnością dyfuzji.

$$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 - A \sum n_1 \log h_1$$

Toksamo oczywiście dla większej ilości składników

Zastosujemy te rezultaty do roztworów rozrzedzonych | a później do dyfuzji

W ogóle objętość roztworów nie jest sumą objętości substancyi składających

zwykle następuje kontrakcya, (czasem też odwrotnie)

Ale dla niesk. małych ilości rozpuszczonych oczywiście musi się porzyknać (lub nawet zmniejszyć)

proporcyonalnie do ilości, więc jeżeli v = objętość jednej gramodrobiny ośrodka

$$V = n v + n_1 \alpha + n_2 \beta + n_3 \gamma \ldots$$

zamiast tego dla symetryi możemy napisać $\alpha = v_1$ etc. chociaż że nie musi być to v subst. czystej

$$V = n v + n_1 v_1 + n_2 v_2 + \ldots$$

$$U = n u + n_1 u_1 + n_2 u_2$$

82 $N \; p. \; n \; n_1 \; n_2$

$$dS = \frac{dU + Ap\,dV}{T} = \sum \frac{n_i(du_i + Ap\,dv_i)}{T} = \sum n_i\,ds_i$$

$$ds_i = du_i + Ap\,dv_i$$

s_i jest tylko skróceniem ale nie oznacza entropii ciała czystego i, wszystko unormowane [z wyjątkiem s_0]

$$s_i = \int \uparrow = f(T, p) - N_i$$

N = wielkość stała, więc niezależna od p, T

$$S = n(s + N) + n_1(s_1 + N_1) + n_2(s_2 + N_2)$$

obliczenie wielkości stałych N według Plancka:

Ponieważ N niezależne od p, T, wyobrażamy sobie substancję ogrzaną powyżej temp. krytycznej wtedy wszystko gazowe, nie tylko rozpuszczalnik ale także sól

[To pokazali doświadczalnie ~~Hannay~~ Hannay & Hogarth (1880) Winkelm. II 2 p. 672 na roztworach S -- CS_2 i różnych soli i organicznych subst. w $(C_2H_5)OH$, CS_2 etc.

Taksamo Pictet (1895)]

więc powstanie mieszanina gazów której entropia już znamy

1). Rachunek według tego zwyczajnego sposobu:

W wysokiej temp. gdzie wszystko

~~$U = n(\gamma T + c) + n_1(\gamma_1 T + c_1) + \ldots$~~ ~~$u_1 = \gamma_1 T + c_1$ etc.~~ ~~wszystko gazy, mieszanina~~

~~$V = \frac{HT}{p}(n_1 + n_2 + n_3)$~~ ~~$v_1 = \frac{HT}{p} n_1$~~

~~$ds = \gamma \ldots$~~

$$U = n(\gamma T + c) + n_1(\gamma_1 T + c_1) + \ldots \qquad dU = n\,\gamma\,dT + n_1\,\gamma_1\,dT + \ldots$$

$$V = \frac{HT}{p}(n + n_1 + n_2 + n_3) \qquad dV = n\,H\left(\frac{dT}{p} - \frac{T\,dp}{p^2}\right) + n_1\,H\left(\frac{dT}{p} - \frac{T\,dp}{p^2}\right) + \ldots$$

zatem $d_p S = \sum n \left(\varphi \frac{dT}{T} + A p H \frac{dT}{T} - AH \frac{dp}{p} \right)$

$ds_p =$ [tylko skrócenie!

$s = (\varphi + AH) \log T - AH \log p + k$

$S = n[(\varphi + AH) \log T - AH \log p + k + N]$

$+ n_1 [(\varphi_1 + AH) \log T - AH \log p + k_1 + N_1]$

$+ \dots$

Porównujemy to z wyrażeniem dla mieszaniny gazów:

$S = n[(\varphi + AH) \log T - AH \log p + k - H \log h] + \dots$

widzimy że

$N = -H \log h$ etc.

więc $S = n(s - AH \log h) + n_1(s_1 - AH \log h_1) + \dots$

więc jeśli dla skrócenia: $\varphi_1 = u_1 - Ts_1 + A p v_1$ etc.

$\Phi =$ ~~nφ + n₁φ₁~~ $nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots$

$- n(Ts - ATH \log h) - n_1(Ts_1 - ATH \log h_1) - \dots$

$+ Ap(nv + n_1 v_1 + \dots)$

$\Phi = n(\underbrace{\varphi + AHT \log h}_{\mu}) + n_1(\underbrace{\varphi_1 + AHT \log h_1}_{\mu_1}) + \dots$

$\delta \Phi = 0$ przy wszystkich możliwych zmianach:

$= \frac{\partial \Phi}{\partial n} dn + \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 + \dots = 0$

84

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_1} = (\varphi_1 + AHT \log h_1) + n_1 HT \frac{\partial \log h_1}{\partial n_1}$$

$\frac{\partial \log h}{\partial n} = \frac{1}{h}\frac{\partial h}{\partial n}$

~~$\log h = \log n - \log(n + n_1 + n_2 \ldots)$~~

~~$\frac{\partial}{\partial n}(\quad) = \frac{1}{n} - \ldots$~~

~~Jeśli całkowita ilość drobin się nie zmienia~~

~~$\sum \frac{n_1}{h_1}\frac{\partial h_1}{\partial n_1} = N \sum \ldots$~~

$$= \varphi + AHT(\log h + 1)$$

to co nazywaliśmy wyżej $\mu\left(=\frac{\partial \Phi}{\partial n}\right)$

$$[\varphi + AHT(\log h + 1)]\,dn + [\varphi_1 + AHT(\log h_1 + 1)]\,dn_1 + \ldots = 0$$

~~$-AHT[\ldots + h_1 dn_1 + \ldots]$~~

$$dn : dn_1 : dn_2 = \nu : \nu_1 : \nu_2$$

$\log h_1 = \log\left(\frac{n_1}{n + n_1 + n_2 \ldots}\right) = \log n_1 - \log(n + n_1 + n_2 + \ldots)$

$\frac{\partial \log h_1}{\partial n_1} = \frac{1}{n_1} - \frac{1}{n + n_1 + n_2 \ldots}$

oprócz tego

$n + n_1 + n_2 + \ldots = \text{const}$

więc $\sum dn = 0$

Wtedy jedną z zmiennych n.p. dn jako niezależną:

$$dn_1 = \frac{\nu_1}{\nu}\,dn \qquad dn_2 = \frac{\nu_2}{\nu}\,dn \quad \text{etc.}$$

$$[\varphi + AHT(\log h + 1)]\,\nu + [\varphi_1 + AHT(\log h_1 + 1)]\,\nu_1 + \ldots = 0$$

$$A\,\cancel{HT(\nu + \nu_1 + \nu_2)} + AHT(\nu \log h + \nu_1 \log h_1 + \ldots) = -(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2)$$

~~Ponieważ jeśli całkowita ilość drobin się nie zmienia~~, mamy prościej:

$$HT(\nu \log h + \ldots) = -(\nu\varphi + \ldots)$$

lub też: $\quad h^{\nu} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} = fc.(p, T)$

Zastosowanie do parowania ~~z~~ roztworów

przy więcej 2 fazy, wszystkie równania powtarza ta sama formułka, tylko że h dla każdej fazy inaczej utworzone.

Fakt doświadczalny, że para nad roztworem soli zawiera prawie czystą wodę (destylowanie wody morskiej na okrętach)

więc n ilość gdr. wody płynnej

n_1 " " soli

n_2 " " wody gazowej

warunek równowagi $\mu = \mu_2$

więc $\varphi + AH\Theta \log c = \varphi_2 + AH\Theta \log c_2$

$dn_1 = 0 \qquad dn_2 = -dn$

$v : v_1 : v_2 = 1 : 0 : -1$

$$h = \frac{n}{n_1+n} \qquad h_1 = \frac{n_1}{n_1+n} \quad \text{I faza}$$

$$h_2 = \frac{n_2}{n_2} = 1 \quad \text{II faza}$$

$$AHT(\log h - \log h_2) = -\varphi + \varphi_2$$

$$= \log\frac{h}{h_2} = \log\frac{n}{n+n_1}$$

$$\log\frac{n+n_1}{n} = \frac{-1}{AHT}(\varphi_2 - \varphi)$$

$$= \log\left(1+\frac{n_1}{n}\right) \overset{\text{przybl.}}{=} \frac{n_1}{n} = -\frac{(\varphi_2-\varphi)}{AHT}$$

ogólnie $\varphi_2 - \varphi = f(pT) = f(00) + \Delta p \frac{\partial f}{\partial p} + \Delta T \frac{\partial f}{\partial T} + \ldots$

~~$\frac{n_1}{n} - \frac{1}{2}\left(\frac{n_1}{n}\right)^2 \quad \frac{n}{n_1+n} = \ldots \frac{1}{1+\frac{n_1}{n}} = \frac{n}{n} \; 1 - \left(\frac{n_1}{n}\right)^2$~~

Jeżeli ciśnienie pary nad wodą czystą oznaczymy przez P_0 to ~~jeżeli ...~~ → jeżeli $T = \text{const} = T_0$ = punkt wrzenia wody czystej

$$(\varphi_2 - \varphi) = (\varphi_2 - \varphi)_0 + (P_0 - P)\frac{\partial(\varphi_2 - \varphi)}{\partial p} \qquad \frac{\partial \varphi}{\partial p} = Av$$

$$= (\varphi_2 - \varphi)_0 + A(P_0 - P)(v_2 - v)$$

Dla wody czystej mielibyśmy warunek $\varphi_2 = \varphi$ zatem

$$\frac{n_1}{n} = -\frac{(P_0 - P)\, v_2}{HT} \qquad \frac{v_2}{AT} = \frac{1}{P}$$

$$= -\frac{P_0 - P}{P}$$

więc ~~obniżenie~~ procentowe stosunkowe obniżenie ciśnienia pary = stosunkowi ~~drob~~ ilości gramodrobin soli i środka

---

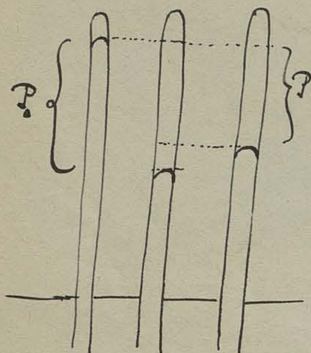
Od dawna znane że para nad roztworem mniejsze ciśnienie niż nad środkiem ale początkowe znaczenia nie wykazały tego ogólnego prawa, bo używano zwykle roztworów wodnych w których rzecz jest więcej skomplikowana, przez anomalie o których dalej będzie mowa. Raoult (1886) używał roztworów alkoholowych etc. i doszedł do ogólnych praw które zawarte w tamtej formule: $\frac{n_1}{n+n_1} = -\frac{P_0 - P}{P_0}$ ← przy tej ... równowagi tautem

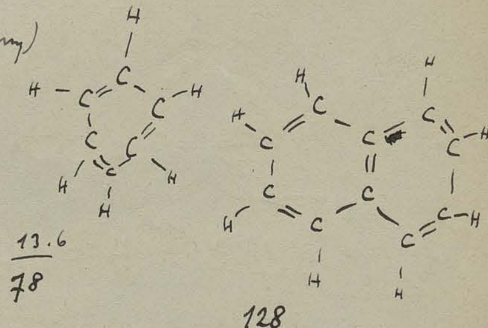
~~1. Obniżenie ciśnienia pary rozczynu niezależne od temp.~~

Doświadczalna demonstracja:

3 rurki szkła > 76cm napełnione, w jednej próżnia, w drugiej mała ilość Benzolu

w trzeciej. 100g C_6H_6 + 12.8 g $C_{10}H_8$ (Naphtaliny)





Stosunek $\frac{P_0-P}{P_0}$ pozostaje niezależny od temp.

2). Obniżenie proporcjonalne do zawartości, koncentracji || ale ~~obniżenie n_1~~ stałe

3). Obniżenie różnych substancyj w tym samym środku ~~[illegible]~~ prop. do ilości drobin tych subst.; zatem obniżenie przypadające na jedną gramodrobinę dla wszystkich subst. równe. Więc czem większy ciężar cząsteczkowy w_1 tem więcej potrzeba substancyj aby osiągnąć to samo obniżenie.

4). W różnych środkach obniżenie (stosunkowe) równe jeśli ~~ilość~~ koncentracja gramodrobinowa równa (zatem obniżenie drobinowe prop. ~~[illegible]~~ w)

$$\frac{n_1}{n} = \frac{P_0-P}{P_0} = \frac{m_1}{w_1}\cdot\frac{w}{m}$$

W owym przykładzie:

P_0 dla temp. +20°C: $P_0 = 75$ mm

$$\frac{100}{78} = 1{\cdot}28 = n \qquad \frac{12{\cdot}8}{128} = 0{\cdot}1 = n_1$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{0{\cdot}1}{1{\cdot}28} = 0{\cdot}078 \qquad \Delta P = 0{\cdot}078 \cdot 75 = 5{\cdot}85$$

$$P = 69{\cdot}15$$

$$\left(\frac{n_1}{n+n_1} = \frac{0{\cdot}1}{1{\cdot}38} = 0{\cdot}072\right)$$

~~$\Delta P = 0{\cdot}072 \cdot 75 = 5{\cdot}4$~~

Oczywiście to może służyć do oznaczenia ciężaru cząsteczkowego substancji

n.p. Kwas salicylowy w eterze

13·8 gr. na 100 gr. $(C_2H_5)_2O$ = 29, 58, 16 } 74

$P_0 = 420$ mm

$P = 388$ mm

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{32}{420} = \frac{\frac{13{\cdot}8}{w_1}}{\frac{100}{74}} = \frac{13{\cdot}8 \cdot 74}{100\, w_1}$$

$$w_1 = \frac{13{\cdot}8 \cdot 74 \cdot 420}{3200} = \frac{6{\cdot}9 \cdot 7{\cdot}4 \cdot 21}{8} = \frac{7 \cdot 7{\cdot}3 \cdot 21}{8}$$

$$= \frac{1022 + 51{\cdot}1}{1073} : 8 = \underline{134}$$

Formułka z analizy chemicznej: $C_6H_4.OH.CO_2H$

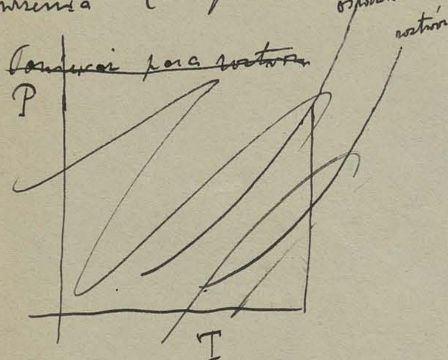
72, 48, 6

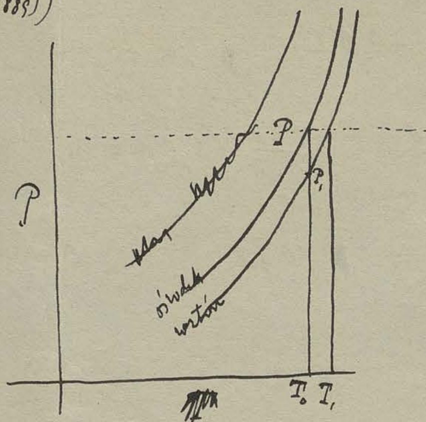
$w_1 = \underline{138}$ więc dobra zgodność

ogólnie: $$w_1 = \frac{m_1}{m}\, w\, \frac{1}{\frac{P_0 - P}{P_0}}$$

To bardzo ważny środek szczególnie dla tych ciał które mają wysoki punkt wrzenia, lub które się rozkładają, tak że ciężaru w nich nie można obliczyć metodą gęstości pary.

Wiele wygodniejsza metoda jednak polega nie na mierzeniu P tylko ~~przy~~ temperatury wrzenia (w oparciu Beckmanna (1889))





przybliżenie: $P - P_1 = (T_1 - T_0)\,\frac{dP}{dT}$

więc znając krzywą $(P_1 T)$ dla ośrodka można z obserwowanego podwyższenia punktu wrzenia wyrachować $P - P_1$

N.p. w tamtym przykładzie:

$(C_2H_5)_2O$:

0°	184	102		
10°	286	123:2	45	
		147		
20	433	173:2	55	
		202		
30	635		70	
40	907	272		

15°	347.5	85.5 : 5 = 17.1
20°	433	86.5 : 5 = 17.3
25°	519.5	

19° $p = 420$

20° $p = 437$ $\quad \frac{dp}{dT} = 17$

$T_1 - T_0 = \frac{32}{17} = 1.88°$ co dobrze zgadza się z dokładnością 5%

więc $\frac{n_1}{n} = (T_1 - T_0)\,\frac{1}{P_0}\,\frac{dP_0}{dT}$

A w ogóle dla eteru jako rozpuszczalnika $\frac{n_1}{n_0}$

$$= \frac{T_1 - T_0}{P_0}\,\frac{r}{(v_p - v_c)\,AT} = \frac{(T_1 - T_0)\cdot r}{A H \frac{T^2}{\mu_0}} = \frac{T_1 - T_0}{A H T^2}\,(r\mu_0)$$

$$\Delta T = \frac{A H T^2}{r\mu_0}\, n$$

~~Więc jeżeli do 100 g eteru wody dodaje się 1 gramodrobinę, otrzymujemy~~

~~$n = \frac{100}{74}$ $T_1 - T_0 = \frac{P_0}{\frac{dP_0}{dT}} \cdot \frac{74}{100} \cdot n_1 = \frac{760}{17} \cdot \frac{74}{100}$~~

Oczywiście ciało wygodniej byłoby mierzyć to przy 760 mm t.j. zwykły punkt wrzenia.

Podwyższenie punktu wrzenia

Np. woda

~~98° 5.25 / 100° 760 / 110° 1073 / 235 / 313~~

98°	707.2
99°	733.2
100°	760
101°	787.6
102°	816.0

$\} \; 54.4 \quad \frac{dp}{dt} = 27.2$

$T_1 - T_0 = n_1 \frac{P_0}{\frac{dP}{dT}} \frac{1}{n}$ więc na 100 gr. $n = 100 : 18 = 5.55$

$$\frac{760 \cdot 18}{27.2 \cdot 100} = 5.17$$

$= \underbrace{5.17}\, \cdot n_1$

podwyższenie punktu wrzenia po 1 gramodrobina na 100 g wody = molekularne

Siedepunktserhöhung

Np. 22.8 g cukru trzcinowego na 100 g wody

$t - t_0 = \cancel{0.34}\; 0.35$

więc $n_1 = \frac{0.35}{5.17} =$ zatem $\omega = \frac{22.8}{n_1} = \frac{228 \cdot 5.17}{0.35} = 2\,\frac{228 \cdot 5.17}{7}$ (0.74)

456 . 74
3192
1824
$\omega = 337$

$C_{12}H_{22}O_{11}$

144
22
176
342

Odpowiednie liczby dla

		T	
Alkohol :	11.5°	78.3°	C_2H_5OH
Eter	21.10°	~~34.97~~ 35°	$(C_2H_5)_2O$
Kwas octowy	25.3°	118.1°	CH_3COOH
Benzol	26.1°	80.0	C_6H_6
$CHCl_3$	35.9°	61.2	więc oczywiście woda najniekorzystniejsza

Anomalie tylko zachodzą przy roztworach wodnych n.p. NaCl w wodzie. W roztw. bardzo rozcieńczonym — wtedy ~~formułka~~ oznaczenie temp. wrzenia daje większą ilość drobin (więc mniejszy ciężar drobinowy) aniżeli w rzeczywistości ze składu chemicznego wynika. To tłomaczy się według Arrheniusa dysocjacją NaCl na iony Na i Cl tak że faktycznie ilość cząsteczek większa. O tych zjawiskach obszernie będziemy mówić później. Dla roztworów niewodnych zwykle dys. tak mała, że można zaniedbać.

Inny sposób oddzielenia wody od roztworu: zamarzanie

Fakt doświadczalny: że przy krzepnięciu ~~roztworu~~ rozcieńcz. wydziela się czysty lód. Zatem roztwór pozostający musi się więcej skoncentrować, dopóki nie zostanie osiągnięty stan ~~[illegible]~~nasycenia. Wtedy przy dalszem oziębianiu oczywiście musi się także sól wydzielać, ale zwykle nie w sposób jednorodny, tylko ~~[illegible]~~ w kształcie ~~[illegible]~~ oddzielnych kryształów.

Pod założeniem że mamy do czynienia z ~~tak~~ roztw. rozcieńcz. stosuje się tutaj rachunek zupełnie analogiczny jak tam

$$\frac{n_1}{n} = -\frac{\varphi_2 - \varphi}{AHT}$$

co możemy znów porównać z wartością $(\varphi_2-\varphi)_0$ nad wodą czystą i rozwinąć według ciśnienia, ale wygodniej zaraz rozwinąć według temperatury

przy stałem ciśnieniu

$$\varphi_2 - \varphi = (\varphi_2-\varphi)_0 + (T-T_0) \frac{\partial(\varphi_2-\varphi)}{\partial T}_0$$

$=0$ dla wody czystej przy punkcie krzepnięcia

Jak razem też przy ciśnieniu: $\Delta T = \frac{\Delta p}{\frac{\partial p}{\partial T}} = \frac{n_1}{n} \frac{p\, AT v}{r} = \frac{n_1}{n} \frac{RAT^2}{r}$ 91

$r = AT \frac{\partial p}{\partial T} v$

56

$$\frac{\partial \varphi}{\partial T} = -S \qquad \varphi_2 - \varphi = -(T-T_0)\left(\frac{S_2-S}{1}\right)_0 \qquad S_2 - S = \int \frac{\delta \varphi}{T} = -\frac{\varphi}{T}$$

$$= + \varphi \frac{T-T_0}{T}$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{\Delta\theta . (S_2 - S)}{AH\theta} = -\frac{\Delta\theta . r\mu}{AH\theta^2}$$

$$\Delta\theta = \theta^2 \frac{AH}{r\omega} \frac{n_1}{n_0}$$

$$\frac{n_1}{n} = \frac{T_0 - T}{T} \frac{\varphi}{AHT}$$

φ = ciepło topliwości pro 1 gr drobino drobinowe

$= r\omega$

$$AH = \frac{10^6 . 28}{273 . 0.001254} . 42.10^6 = \ldots = 2$$

$$= \frac{T_0 - T}{T^2} \frac{r\omega}{AH}$$

Stanów $p = \frac{nHT}{V}$

$$\frac{HT}{\omega} = \frac{pV}{n.\omega} = \frac{pV}{M} = \frac{p}{\rho}$$

$$\Delta T = \frac{T^2 n_1}{n} \frac{AR}{r}$$

$$\frac{n_1 T_0^2}{n r} \frac{.10^6}{42 . 0.0012 . 10^6 . 273}$$

$$\frac{0.3 . 42}{12}$$

~~$= \frac{T}{T_0} \frac{\varphi}{r} \frac{r}{A}$~~

więc np. dla wody $r = 80$

do obliczenia H jest niewygodne bo ciężar drobinowy niedokładny

dla r.p. $\rho_v = 0.0012544$

$$H = \frac{10^6 . 28}{0.001254 . 273}$$

więc dla wody $\frac{n_1}{n} = (T_0 - T) \frac{80 . 42 . 10^6 . 18}{10^6 . 28 . 273} . 0.001254 = \frac{720 . 0.001254}{91} = \frac{T_0 - T}{102}$

(20 6 120 6; 91)

$$\Delta T = 0.02 \frac{T^2}{L} \text{ na } \frac{1 \text{ grdr.}}{100 \text{ gr.}}$$

Np. cukier trzcinowy w wodzie 100 g.

51.3 g.

$C\,H\,O$

$$T = -2.8^\circ \qquad \frac{n_1}{n} = \frac{2.8}{102} \qquad n = \frac{100}{18}$$

$$n_1 = \frac{100 . 2.8}{102 . 18} \qquad \omega = \frac{m}{n_1}$$

$$\omega = \frac{102 . 18 . 51.3}{2.8 . 100} = \frac{51 . 5.13 . 9}{70}$$

$= 336$

więc na jedną gramodrobinę (pro 1g) przypada

$$T_0 - T = \frac{102}{n} = \frac{102}{100} \cdot 18 = 18{\cdot}5^\circ \text{ w wodzie}$$

(a ogólnie: $T_0 - T = \frac{T^2}{R} \frac{AH}{100} = \frac{0{\cdot}02\,T^2}{r}$ a zatem:

~~a podobnie~~ dla Kwasu Octowego

		temp. krzep.	
Kwasu Octowego	: 38·6°	20°	CH_3COOH
Benzolu	50·0°	4·9°	C_6H_6
Nitrobenzolu	70·7°	5·3°	$C_6H_5 \cdot NO_2$

Te prawa powinny być oczywiście ważne także dla aliażów

Ogólne zjawisko: obniżenie punktu krzepnięcia przez domieszanie obcych ciał
N.p. Metal Wooda — Metal do lutowania Pb–Sn ... 187°

Bi	4	264°	} 60·5°
Pb	2	328°	
Sn	1	232°	
Cd	1	321°	

8 K	62°	} +6°
5 Na	98°	

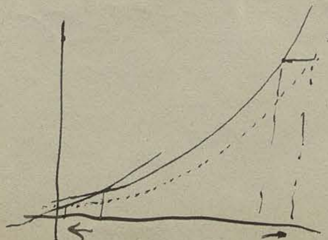
Fe : 1500–1800°
Stal : 1300–1400°
Surowiec : 1000–1200°

Ściślejsze badania Tammanna dla amalgamatów
Heycock Neville ~~A~~ Na, Sn

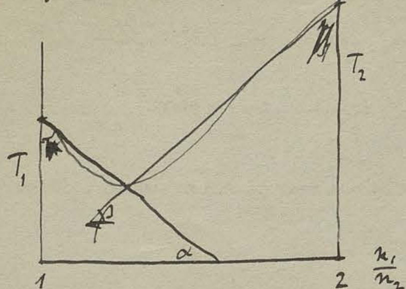
N.p. dla Hg obliczone Δ dla jednej gramodrobiny rozpuszcz. : 388 ~~(jeżeli biorę ciężar atomowy jako drobinowy)~~. Znaleziono (biorąc ciężar atomowy jako drobinowy):

K : 560–312
Na : 460–385
Th : 460–320
Zn : 436–336

Więc wystarczająca zgodność wskazuje że te metale (i Tl ...) mają drobiny jednoatomowe



Porównujące ciała o składzie stopniowo się różniącym



~~rozp~~ domieszając 2 do 1 w wszystkich stósunkach otrzymujemy niższy punkt T, tak samo domieszając 1 do 2 tak wreszcie punkt najniższy, przy którym oziębienie nie może się wydzielić ani 1 ani 2 osobno tylko wydziela się sam roztwór

więc ten sam skład jak ciecz mieszanina „eutektyczna" (Guthrie)

$tg\alpha = \frac{0.02\, T^2}{r_1}$ $\qquad tg\beta = \frac{0.02\, T^2}{r_2}$

(przybliżenie tylko)

jeżeli się oziębia zatem mieszaninę dwóch substancyi przy pewnej temp. zależnej od składu [którą ściśle przybl. otrzymamy według $\Delta t = \frac{0.02\, T^2}{r}$] zaczyna ~~się~~ wydzielać ~~która~~ w stanie stałym jedna substancya ~~rozpuszczalnik~~, przy tem zwiększa się ciężar, zatem dalsze ~~ostudzenie~~ obniżenie następuje już powolniej. Koncentracya większa, zatem punkt krzep. niższy, aż wreszcie osięgniętą zostaje temp. eutektyczna. („Zwitter" krystaliczny ~~[illegible]~~ punkt). [To rozciągnięcie się zjawiska krzepnięcia na większy odstęp temp. jest charakterystycznem dla mieszaniny. [Na tem polega „Patinsonowanie" stopów Pb-Ag w celu wydobycia Ag] Ale mieszanina eutekt. będzie miała ~~tak~~ ściśle określony punkt krzep., dla tego też często mylnie przyjęto że to nie mieszanina tylko związek chemiczny.

To sprawdzono np. ~~[illegible]~~ także u takzwanych „kryohydratów" ~~[illegible]~~ roztworów wodnych ~~t~~akiej koncentracyi że całe substancya ustala się przy krzepnięciu. ~~wydziela się równocześnie~~

Np. 26·6 % Na w wodzie krzepnie przy −23° (35·5)

gdyby formułkę tamtę wolno zastosować: $n_1 = 26.6 \cdot \frac{100}{73.4} \cdot \frac{1}{58.5} = \frac{5}{8}$ (53·2) $\quad \Delta T = 10^\circ$

To ma znaczenie ze względu na tworzenie ~~się~~ mieszanin oziębiających:

Np. jeśli lód (śnieg) w styczności z solą: na powierzchni tworzy się mieszanina wody-soli, ta ma jednak punkt krzepnięcia o wiele niższy niż 0°, zatem lód musi topnieć, a do tego zużywa ciepło (topliwości) więc będzie się oziębiać; jeśli izolowany na zewnątrz i jeśli ~~[illegible]~~ dostateczna ilość soli to zostanie osiągnięta temp. „kryohydratyczna".

Np. H_2O + – $C_{12}H_{22}O_{11}$ – 8.5°

NH_4Cl – 15°

$NaCl$ – 23°

$CaCl$ – 40°

(Nowa)

Zjawiska obniżenia punktu topl. i podw. punktu wrzenia etc. nie zostały ~~[illegible]~~ znalezione tą drogą teoretyczną tylko empirycznie. One są jednak jeszcze w związku z innym rodzajem zjawisk: ciśnienia osmotycznego, i ten związek bardzo wyjaśnia wszystkie odnośne kwestye. Nawet z niego mogą być wyprowadzone ~~teorie~~.

Dyfuzya warstw cieczy ~~[illegible]~~ o różnej koncentracyi.

Dyfuzya przez filtry, ściany porowate, błonki etc.

Filtry wstrzymują ~~[illegible]~~ grube domieszki.

Niektóre błonki mają własności że wstrzymują różne substancye wpuszczone, że dla niektórych są prawie nieprzepuszczalne.

Np. pęcherz ~~[illegible]~~ ~~[illegible]~~ przepuszcza tylko bardzo mało cukru

Naprawdę takie błonki wpół przepuszczalne

~~[illegible]~~ Wogóle różne tkanki organiczne są bardzo . . . wogóle ważną rolę odgrywają w fizyologii roślin i zwierząt. Błonki różnych komórek.

Sztuczne utworzenie tylko w kilku przypadkach Cu_2FeCy_6,

Np. ~~Naczynie~~ ~~[illegible]~~ gliniana ściana nasycona siarczanem miedzi, wypełniona i dodać K_4FeCy_6 (CN)

Nie przepuszcza cukru tylko wodę

Dziwa zjawisko jeśli się np. napełni rurkę stężonym roztworem cukrowym i włoży do wody: pęcherzyk, potem błona odstaje; cukier prawie nie wychodzi ale woda wchodzi.
aż roztwór zyska ciśnienie!

Podobnie: de Vries 1884 komórki Tradescantia discolor; komórki kurczą się lub powiększają się (pod mikroskopem) zależnie czy roztwór soli wyższy lub mniejszy stężenia.
izotonizm
A dla równych roztworów odpowiednie zjawisko gdy równą ilość drobin wypuszcza.

Dokładne pomiary Pfeffer (1877) za pomocą sztucznych błonek

1). Ciśnienie przez stężenie roztworu $P \sim h$

	ciśnienie osmot.	stosunek
1% cukru	535 mm	535
2	1016	508
4	2082	521
6	3075	513

2). Ciśnienie przez temper. $P \sim T$

	Temp.	P. znal.		
$C_{12}H_{22}O_{11}$	32.0	54.4 cm		
	14.15	51.0	a obliczone według	$\frac{273+14.15}{273+32} \cdot P_{32} = 51.2$
Na tartarat	37.0°	98.3		
	15.3	90.8	" "	90.7

C–OH, –COONa, –COONa, C–OH, H

zatem $\overset{\pi}{P_1} \sim h_1 T$

$\overset{\pi}{P_1} \sim \frac{n_1 T}{n_1 + n_2}$

dociąż przypuszczać trzeba, że te doświadczenia nie bardzo wystarczające!

$n_1 + n_2$ przybliżenie $= \frac{V \cdot \rho}{\omega}$

więc $\overset{\pi}{P_1} V = n_1 c T$ prawo zupełnie analogiczne do Cl.-

jaka wielkość stałej c dla różnych substancji rozpuszczonych?

3). że ciśnienie tylko od ilości p.d. zatem c jednakowe dla wszystkich

3). Np. 1% roztwór cukru przy 0° ciśnienie 493 mm Hg:

12.12 / 144 / 22 / 176 / 342; H_2O 18; $\frac{18}{100 \cdot 342} = \frac{1}{1900}$; 1%

~~objętości~~ jedna gramodrobina ~~dla~~ $C_{12}H_{22}O_{11}$ ~~waży~~: ma masę 342 g

a objętość roztworu w którym ona będzie rozpuszczona (zaniedbując małą różnicę gęstości):

34200 cm³, zatem

$$c = \frac{493 \cdot 13{\cdot}6 \cdot 980 \times 34200}{273} = 8{\cdot}22 \cdot 10^7$$

podczas gdy znaleźliśmy dawniej dla azotu H:

$pV = nHT$ gęstość azotu przy 0° = 0·0012544   1 gr drobina waży 28 gr. zatem objętość = $\frac{28}{0{\cdot}0012544}$

$$\frac{76 \cdot 13{\cdot}6 \cdot 980 \cdot 28}{0{\cdot}0012544 \cdot 273} = H = \underline{\underline{8{\cdot}24}} \cdot 10^7$$

8808
1335
9912
0055
4472
4527

~~4472~~
4362
0983
~~9817~~
5345

0/0/5/5
~~98/7~~
0238

4527
−5345
9182

$8{\cdot}24 \cdot 10^7$

więc stała ta sama

a ten sam współczynnik otrzymano także dla innych roztworów

Z tego więc wynika, jak Van t'Hoff wykazał: że rozpuszczona substancya także ciśnienie osmotyczne wywiera jak gdyby jako gas wypełniała przestrzeń w której roztwór się znajduje. (Prawo B.-Ch.-Avogadro dla roztworów)

Tak się tłomaczą wszystkie zjawiska dyfuzyi etc.

Ciśnienie osmotyczne z miejsc gdzie większa koncentracya do miejsc mniejszej koncentr.

Na tej podstawie Van t'Hoff rozwinął teoryę roztworów, mianowicie wyprowadził także wzór prawa co do obniżenia punktu krzepnięcia etc.

Chociaż przyjąć trzeba że podstawa doświadczalna tutaj szczupła. Stosunkowo mało dokładnych badań nad ciśnieniem osmotycznym ale konsekwencye zostały potwierdzone doświadczalnie

1). Ciśnienie pary nasyconej

Związek [illegible] prawa (osmot.) Arrheniusa

roztwór tak wysoko się podniesie jak wskutek równowagi pary, ażeby nie było ani parowania ani kondensacji bo inaczej: perpetuum mobile (drugiego rodzaju).

[illegible marginal note]

$$P-P_0=\rho_p z g =$$

$$=\rho_p \frac{\pi}{\rho_f}$$

$$\pi V = n_1 HT$$

$$PV = n_p HT$$

$$\frac{n_p}{n_1}=\frac{P}{\pi}$$

$$n_p : n = \rho_p : \rho_f$$

$$\frac{\rho_p}{\rho_f}=\frac{n_p}{n}=\frac{P}{\pi}\frac{n_1}{n}$$

$$=\frac{n_p}{n}\cdot n_1\frac{HT}{V}=\frac{n_p}{n}n_1\frac{P}{n_p}$$

$$\frac{n_1}{n}=\frac{P-P_0}{P}$$

odwrotnie można też wnioskować: jeśli istnieją ściany półprzepuszczalne to na nie musi być wywierane ciśnienie takie jak. – –

2). ~~W podobny sposób~~ Zniżenie punktu krzepnięcia:

W normalnym punkcie krzepnięcia roztworu lód i roztwór muszą mieć równe ciśnienie pary nasyconej inaczej [illegible] kondens. lub par.

więc punkt krzepnięcia tam gdzie krzywa ciśnienia pary nad roztworem przecina krzywą nad lodem.

Więc uważajmy krzywe jako proste:

$$(T-T_0)\left(\frac{dp'}{dT}-\frac{dp}{dT}\right)=p_0-p=\frac{n_1}{n}p_0$$

co do różnicy $\frac{dp'}{dT}-\frac{dp}{dT}$ wiemy jednak że

$$=\frac{L}{AT v_{pary}}$$

$$T-T_0=\frac{n_1}{n}\frac{AT p_0 v_{pary}}{L}$$

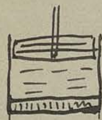
$$=\frac{n_1}{n}\frac{AHT^2}{L\omega}$$

więc ten sam wzór co dawniej

$$p_0 v \omega = HT$$

ponieważ jednej gramodrobinie odpowiada objętość ωv

Albo takie wzrost z ciśnienia osmot. zapomocą procesu takiego:



1). zapomocą ciśnienia $\pi + \Delta\pi$ wyciśniemy ~~[illegible]~~ 1 gramocząstkę wody przy 0^0

przez $\pi \frac{m\omega}{\rho f}$

2). zamrozimy ją w lód wydzielając $L_0 m\omega$ przy temp T_0

3). oziębimy do T i tam w roztworze ów lód znowu zamrozimy w wodę

zyskując $L^* m\omega$ przy temp T

4). ogrzejemy wszystko do T_0 i dolejemy owej wody do roztworu (przyczem jako roztwór rozcieńczony nie będzie ciepła)

Zapomocą oddziałania albo przez ogrzewanie albo oziębianie

$(r + L)_0 = AT_0 \frac{dp'_0}{dt} s_0$ ~~$(r+L)$~~ $r_0 = AT_0 \frac{dp_0}{dt} s$ $L_0 = AT_0 \left(\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}\right)_0 s_0$

~~$(r+L) = A$~~

$(r+L)^* = AT \frac{dp^*}{dt} s^*$ $r = AT \frac{dp}{dt} s$ $L = AT\left(\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}\right) s$

~~$= \left(\frac{dp'}{dt} - \frac{dp}{dt}\right)_0$ [illegible] równoległe~~

~~$p_0 s_0 = RT_0$~~

$ps = RT$

~~$L : L_0 = Ts : T_0 s_0 = \frac{T^2}{p} : \frac{T_0^2}{p_0}$~~

dwie drogi: ~~1) wycisnąć przez $\frac{\pi m\omega}{\rho f}$~~

~~2). zamrozić w lód $L_0 m\omega$~~

~~3). oziębić do T~~

1). oziębić do T

2). zamrozić wydziel. $L m\omega$

Według Carnota $W = E\varphi_1 = \frac{T_1 - T_2}{T_1}\varphi_1$

$A \frac{\pi m\omega}{\rho f\, L_0 m\omega} = \frac{T_0 - T}{T_0}$

$A\pi \frac{m\omega}{\rho f} = \frac{\Delta T}{T} \cdot L_0 m\omega$

I). wymrozić przy temp T ~~w gramocząstkę~~ $L m\omega$

II). ogrzać do T_0

III). roztopić $-L_0 m\omega$

IV). dopełnić przez ściankę półprzep. przez $\pi \frac{m\omega}{\rho}$

$\Delta T = A \frac{T\pi}{\rho f \cdot L_0} = \frac{An_1 AT^2}{\underbrace{V \cdot \rho f}_{= n\omega} \cdot L_0}$

Dotychczas rozważane roztwory, co do stężonych:

Rozmaite ciała takie które się rozpuszczają w wszystkich stosunkach

n. p. niektóre ciecze, amalgamy etc.

a inne które tylko aż do pewnej granicy.

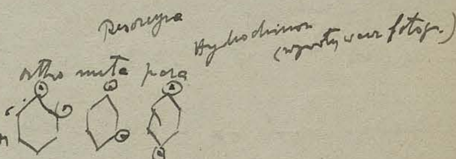
rozpuszczalność różna, roztwór nasycony (stężony), zależna od temperatury

Nie znamy ogólnych reguł, dostrzega się pewne regularności

We wodzie C_6H_6 wcale nie

$C_6H_5(OH)$ Fenol trudny

$C_6H_4(OH)_2$ dobrze



$C_6H_3(OH)_3$ w wszystkich stosunkach N. p. Pyrogallol
Kwas pyrogallowy

Z drugiej strony CH_3OH wysk. metylowy

C_2H_5-OH etylowy } w wodzie w dowolnym stosunku

C_3H_7OH propylowy

C_4H_9OH butylowy już tylko do pewnej granicy

$C_5H_{11}OH$ amylowy bardzo mało

$C_6H_{13}OH$ heksylowy prawie wcale nie

Rozpuszczalność zależna w znacznej mierze od temperatury, ale nie ma ogólnych rezultatów.

Zwykle się powiększa ale nie zawsze

np. $HgCl$	10°	6·57	Kwas salicylowy $C_6H_4(OH)(COOH)$	12·5°	0·16
	50°	11·84		81°	2·44
$C_5H_{11}(OH)$	0°	4·23			
	18°	2·99			

100

Przy rozpuszczaniu ciepło zostaje wywiązane albo też pochłonięte

$$\lambda = \frac{\text{ciepło wywiązane przy rozpuszczaniu } dm}{dm}$$

1). Okazało się zależnym od koncentracji roztworu $\lambda = f(h)$

Zwykle największa ilość ciepła przy rozpuszcz. w dużej ilości wody

bo jeśli tak wiele wody że roztwór bardzo rozrzedzony wtedy wogóle niezależnym od koncentracji

więc ciepło przy rozpuszcz. w wielkiej ilości wody.

Pewna analogia z ciepłem topliwości ale nie wielka bo λ nie zawsze ujemne

np. (Thomsen) λ w kaloryach pro 1 gramodrobinę soli

$NaCl$	− ~~1~~180	$\begin{array}{r}23\\35\\\hline 58\end{array}$ więc jeden gram soli: 20 kal
$NaBr$	− 190	
NaJ	+ 1220	
$CaCl_2$ (+ 6aq) krystal.	− 4340	
$CuSO_4$	+ 15800	
KCl	− 4440 itd.	

Co do tego ciepła ~~[illegible]~~ rozpuszczalności Kirchhoff pierwszy dał przykład obliczenia zapomocą termodynamiki. Uproszczone obliczenie:

Roztwór koncentracji $h = \frac{n_1}{n+n_1}$, do którego dodany jedną gramodrobinę rozpuszczalnika $n+1$

0). przy stałej temp. T, ~~[illegible]~~ wydziela się ciepło λ_h tej gramodrobiny

2). wyparujemy (zapomocą powiększenia objętości przy) ciepło $r_h \omega$

i praca $A P_h v_h \omega$

3) skondensujemy izoterm. aż pierwsza kropelka ciepło q_3 praca $A \int p\,dv$ które są równe sobie (ponieważ gazidealny)

3). skondensujemy (nad czystą wodą) ~~praca A~~ ciepło $r\omega$

praca ~~[illegible]~~ $A P_0 v_0 \omega$

Przez to osiągniemy znów pierwotny stan. To jest przemiana nieodwracalna, więc tylko I zasada może być stosowana:

$$\lambda_h + (r - r_h)\omega - A(P_0 v_0 - P_h v_h)\omega \quad \xcancel{- A\int_{P_h}^{P_0} v\,dP = 0} \quad = 0$$

$$\lambda_h = (r_h - r)\omega + A(P_0 v_0 - P_h v_h)\omega \qquad r = AT\frac{dP_0}{dT}v_0$$

$$r_h = AT\frac{dP_h}{dT}v_h$$

Jeśli się teraz zakłada równanie B.Ch.

to $P_0 v_0 = P_h v_h$

$$v = \frac{RT}{P}$$

$$\lambda_h = \omega AT\left(\frac{dP_h}{dT}v_h - \frac{dP_0}{dT}v_0\right)$$

$$= \omega ART^2\left(\frac{1}{P_h}\frac{dP_h}{dT} - \frac{1}{P_0}\frac{dP_0}{dT}\right) = \omega ART^2\frac{d}{dT}\left(\lg\frac{P_h}{P_0}\right)$$

jeżeli ciśn. $> P$ ~~[illegible]~~ wydziela, $< P$ " wsysa

Widać n.p. że dla roztworu rozcieńczonego, gdy zatem $\frac{P_0 - P_h}{P_0} = \frac{n_1}{n} = 1 - \frac{P_h}{P_0}$

zatem $\frac{d}{dT} = 0$: $\lambda_h = 0$

faktycznie oczywiście dalsze dolewanie wody już nie ~~zmie~~ wytwarza ciepła.

Ta formułka zresztą nie osiągnęła ~~tak~~ wielkiej ważności praktycznej, jak teoretycznej jako pierwszy przykład (1858) zastosowania termod. do ~~tych~~ zjawisk co do ciśnienia rozpuszcz. w roztworze ~~[illegible]~~ T nowy czasy

~~[illegible]~~ Inna formułka wynika z zastosowania analogii roztworów z gazami:

Le Chatelier : Van t'Hoff (1885).

W teorii termodyn. gazów: ~~[illegible]~~ $r = AT\frac{dp}{dT}s$ ponieważ określamy jednak przez λ ciepło wydzielone, a przez s i spółczynnik, więc znak przeciwny

Tutaj przez analogię $\lambda = -AT\left(\frac{d\Pi}{dT}\right)v$ → objętość zawierająca jedną gramodrobinę soli

Co można udowodnić za pomocą prostego procesu kołowego (zostawiamy sobie to na ćwiczenia)

102

Więc znak wielkości λ zależny od $\frac{d\Pi}{dT}$

ciśnienie osmot. roztw. stężonego (jeśli rozpuszcz. małe!) prop. rozpuszczalności ponieważ $\Pi = \frac{n_1 RT}{V}$

więc ciała, które z rosnącą temp. mniej rozpuszczalne muszą ~~mieć ciepło ujemne~~ ~~absorbować~~ wydawać ciepło, a takie które więcej rozpuszcz. muszą absorbować ciepło.

Taki ilościowa zgodność z doświadcz.

Zależność λ od temp.

~~[illegible]~~

1). T m_1 wody m_2 soli

2). ogrzać do $T+\Delta T$ $m_1 c_1 dT + m_2 c_2 dT$

3). zmieszać $\Lambda + \Delta\Lambda$ ←

~~4). ochłodzić do T_2 $CdT(m_1+m_2)$~~

~~5). [illegible]~~

1). zmieszać Λ

2). ogrzać do $T+\Delta T$ $CdT(m_1+m_2)$

stan ostateczny ten sam, dokładniej sprawdzić nie można bo preparacji ale musiałby z pomocą parowania etc. (więc ten dowód nie ścisły:)

$$(m_1 c_1 + m_2 c_2) dT + \Lambda + \Delta\Lambda = \Lambda + C(m_1+m_2) dT$$

$$\frac{d\Lambda}{dT} = C(m_1+m_2) - (m_1 c_1 + m_2 c_2)$$

według doświadczeń zawsze $C > \frac{m_1 c_1 + m_2 c_2}{m_1+m_2}$ zatem $\frac{d\Lambda}{dT} > 0$

więc ujemna wartość Λ przy pewnej temp. przejdzie przez 0, a zmieni dodatn.

Np. $K_2CO_3 + \frac{3}{2}aq + 380\,aq.$ 17°6 .. $\Lambda = -0.244$

32° $\Lambda = +0.240$

Wszystko dotychczas odnosiło się do roztworów w których jeden (przynajmniej) składnik ma bardzo małe ciśnienie pary nasyconej, bardzo mało, mało lotna.

Jeśli np. roztwór dwóch substancyj lotnych, wtedy para będzie równocześnie je obydwie zawierać, więc teraz 4 koncentracye.

$h = \frac{n}{n+n_1}$ w cieczy $h_1 = \frac{n_1}{n+n_1}$

$h' = \frac{n'}{n'+n_1'}$ w parze $h_1' = \frac{n_1'}{n'+n_1'}$

Wtedy warunek równowagi termodynamicznej: $h^{\nu} h_1^{\nu_1} h'^{\nu'} h_1'^{\nu_1'} = e^{-\frac{1}{RT}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_1'\varphi_1' + \nu'\varphi')}$

z tego otrzymuje się, uwzględniając $\nu = -\nu' = -1$ $\nu_1 = \nu_1' = 0$

$\nu = \nu' = 0$ $\nu_1 = -\nu_1' = -1$

dwa równania które Planck zastosował do mieszanin doświadczeń Konowałowa i znalazł dobre potwierdzenie.

Sprawka tak się przedstawia:

Regnault badał ciśnienie pary ~~nad~~ nad mieszaniną dwóch cieczy. Rozróżnił 3 przypadki:

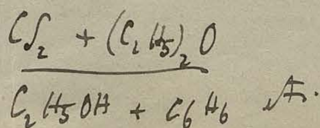
1). Ciecze nie mieszające się: np. H_2O CS_2; H_2O, C_6H_6

Każda ciecz wydawała parę odpow. swemu ciśnieniu pary nasyconej, według Daltona całkowite ciśnienie = Σ częściowych.

2). Ciecze częściowo się mieszające np. $(C_2H_5)_2O$, H_2O

Nie znalazł ogólnej reguły, w tym przypadku ciśnienie nie było Σ, tylko prawie takie jak eteru sam.

3). Mieszające się w wszelkiej proporcji



Jeden przykład: CS_2 CCl_4 (czterochlorek węgla)

T	CS_2	CCl_4	mieszan.
12°	216	64	144
41.5°	650	229	437

wszę ciśnienie nie istnieją prawo sumacyi (Daltona) tylko ciśnienie zawsze mniejsze (dwie są z tego wyjątki)

~~Otrzymane~~ Szczegółowe badania: Konowałow.

~~Przy rozpuszczaniu~~ Dodając do rozpuszczalnika trochę substancyi nielotnej obniża się jego ciśnienie pary, ale za to ~~[illegible]~~ przy lotnych subst. bywa nawet odwrotnie...

wszę- zależy od wielkości tych dwóch czynników który z tych przypadków się zdarzy:

p

%

O oznacza taki skład który ma najniższy punkt wrzenia zatem to najlotniejsze i ku temu dąży skład pary przy destylacyi

woda i alkoh. etylowy

1. : ↑ para ciśnienie ~~[illegible]~~ stromsza zawiera alk. niż ~~[illegible]~~ ciecz, przy destylacyi zatem lotniejsza subst. przechodzi w większej ilości, ~~[illegible]~~ przy powtórzeniu destyl. zatem wreszcie czystszy składnik lotniejszy.

2). woda i alk. propylowy: Maximum ~~który wynika że~~ lotny punkt pary i cieczy ten sam mają skład
przy dest. ~~[illegible]~~ powtórzonej otrzymuje się wreszcie tę parę mieszaniny o najniższym punkcie wrzenia
pozostałości: jedna z dwóch subst. pierwotnych.

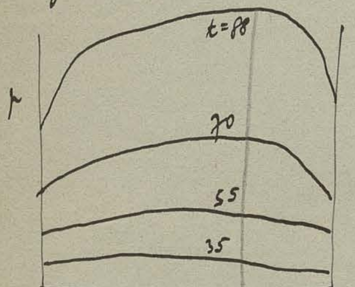
3). H COOH przy dest. jedna z subst. pierwotnych
pozostałości owa mieszanina o minimum (analogie z mieszaninami eutektycznymi)

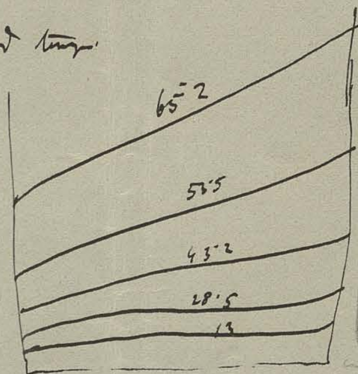
Ważne zastosowanie ~~[illegible]~~ w destyl-

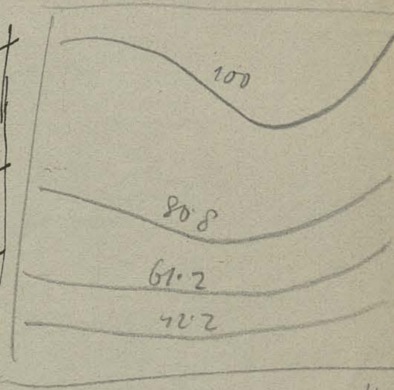
Przykłady gdzie są stopniowe powstanie niemieszalności zależnej od temperatury

Dla tego też Ad (2).

Krzywe kontaktu równowagi zależnie od temp.



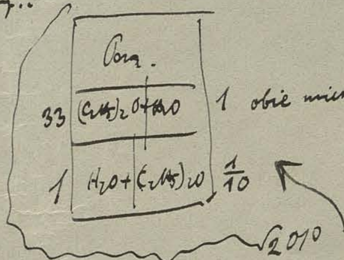




Ciśnienie jednakowe w obu warstwach

Zwykle rozpuszczalność się powiększa wzrostem temp..

więc ciecz rozdziela się na dwie części



1 obie mieszaniny tę samą prężność pary = 432.2 430.1

ciśnieniem stałem

aż przy pewnej temp.

rozpuszczalność równa we wszystkich stosunkach = kryt. temp. mieszaniny

(powyżej mieszanina będzie punkt kryt. pary)

Toż przecinanie np. Etan + Alk. etyl. C_2H_6 $(C_2H_5)OH$ przy wszystkich temp. we wszystkich proporcjach

aż do 31.9° powyżej rozdziela się

H_2O + Kwas izomasłowy 25.8° (conc = 38.8) $W = S - F + 2$

S=2 W=2 0,1
F=2
F=3 ; W=1 ; 0

$$\frac{c_1'}{c_1} = k \qquad \frac{c_0'}{c_0} = K$$

$$c_0' = \frac{n_0'}{n_0' + n_1'} = 1 - \frac{n_1'}{n_0' + n_1'}$$

$1 - c_1'$

$n_0' = 0$

$$\frac{1 - c_1'}{1 - c_1} = k \qquad \frac{n_1'}{1 - c_1} = k_1$$

[illegible] [illegible] (tenzo) [illegible]

ogólnie było $\Phi = n\mu + n_1\mu_1 \dots$ $\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial n}$ w wypadku gazów mieszanych

$\Phi = n\varphi + n_1\varphi_1 + \dots$

tutaj podobnie

Dysocyacya

1) taka że subst. i składniki gazowe.

Potencyał termodyn. ~~gazów~~ mieszaniny gazów

Zakładaliśmy 1). prawo Ohm[?]: $p_1 = n_1 \frac{HT}{V}$

2/. Daltona $p = p_1 + p_2$

3/. $U = U_1 + U_2$ $dU_1 = c_1 dT$

obliczyliśmy potem z definicyi $ds_1 = \frac{du_1 + A p_1 dv_1}{T}$

$$s_1 = \gamma_1 \lg T + AH \lg \frac{T}{p} - AH \lg h_1 + k_1$$

$\gamma_1 = c_1 \omega_1$ = ciepło drobinowe

$$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 \dots$$

$$\Phi = U - TS + \frac{A}{p} V$$

$U = n_1 u_1 + n_2 u_2 + \dots$

$\Phi = \dots$

$pV = p_1 V + p_2 V + \dots$

$= (n_1 + n_2 + \dots) HT$

$$U = n_1[\gamma_1 T + c_1] + n_2(\gamma_2 T + c_2)$$

$$p = (n_1 + n_2)\frac{HT}{V}$$

$$\Phi = n_1\left[\gamma_1 T + c_1 - \gamma_1 T \lg T - AHT \lg \frac{T}{p} + AHT \lg h_1 - k_1 T + AHT\right]$$
$$+ n_2[\,.$$

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_2 \qquad \Delta\Phi = \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_1}(n_1 \lg h_1) = \frac{\partial}{\partial n_1}(n_1 \lg n_1 - n_1 \lg N) = \lg h_1 + 1 \; ~~- \frac{n_1}{N}~~$$

$$d\Phi = \left[(\gamma_1 ~~+\dots~~)T - \gamma_1 T \lg T - AHT \lg \frac{T}{p} + AHT \lg h_1 - k_1 T + c_1 + 2AHT\right]\nu_1 +$$

$$= (T - T\lg T)(\nu_1\gamma_1 + \nu_2\gamma_2) + AHT\left[2 - \lg \frac{T}{p}\right](\nu_1 + \nu_2) + AHT(\nu_1 \lg h_1 + \nu_2 \lg h_2)$$
$$- T(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2) + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2$$

106

Według Plancka można to uprościć

przyjmujemy równe części atomowe dla wszystkich gazów wskutek czego $\nu_1 g_1 + \nu_2 g_2 = 0$

(to jest rozumne dla wolnych stałych pierwiastków, ale nie bardzo dobre)

zatem: $\delta\Phi = 0$

$$(\nu_1+\nu_2)\left[2-\lg\frac{T}{p}\right] + (\nu_1 \lg h_1 + \nu_2 \lg h_2) - \frac{(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2)}{AH} + \frac{\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2}{AHT} = 0$$

$$\underbrace{\nu_1 \lg h_1 + \nu_2 \lg h_2}_{\lg h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2}}$$

dla skrócenia: $(\nu_1+\nu_2) = \nu = -\lg g$

$\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 = AH \lg k$

$\nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 = -AH \lg c$

$$-\lg g^\nu + \nu \cdot \lg\frac{T}{p} + \lg c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} - \lg k - \frac{\lg c}{T} = 0$$

$$\lg\left(\frac{T}{p}\right)^\nu \frac{1}{g^{2\nu}} \frac{(c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots)}{k \quad c^{\frac{1}{T}}} = 0$$

$$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = g^\nu k\, c^{\frac{1}{T}}\left(\frac{T}{p}\right)^\nu$$

$$= \mathcal{B}\, c^{\frac{1}{T}}\left(\frac{T}{p}\right)^\nu$$

$$\lg g k \left(\frac{T}{p}\right)^\nu - \lg h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} + \lg c^{\frac{1}{T}} = 0$$

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} = c^{\frac{1}{T}} g k \left(\frac{T}{p}\right)^\nu = \mathcal{B}\, c^{\frac{1}{T}}\left(\frac{T}{p}\right)^\nu$$

N. p.: $2HJ = J_2 + H_2$

$\nu_1 = -2 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1$

$\nu = 0$

wpływ jednak stosunku długości wskazana

$$\frac{h_2 h_3}{h_1^2} = \mathcal{B}\, c^{\frac{1}{T}} = \frac{n_2 n_3}{n_1^2}$$

więc wpływ stanu niezależny od ciśnienia, co faktycznie wskazuje dowód Lemoine'a

wielkość c w związku z ciepłem dysocjacji:

jeśli $dv = 0$

$$\delta\Phi_{(dv=0)} = dU = u_1 dn_1 + u_2 dn_2 = (\gamma_1 T + c_1)\, dn_1 + (\gamma_2 T + c_2)\, dn_2 \quad // \text{stacja } dn_1 = \nu_1$$

na 1 g. drob. H, J

$$= (\gamma_1 T + c_1)\nu_1 + \ldots = T(\gamma_1 \nu_1 + \gamma_2 \nu_2) + c_1 \nu_1 + c_2 \nu_2$$

65 707

więc $\delta\varphi = c_1\nu_1 + c_2\nu_2 = -AH \lg c$ = ciepło dys. siły 2 JH się.

jeśli L = ciepło dys. pro 1gr. molek. ~~[czy to musi być odwrotnie stałe ??]~~

$$L = 2\omega\,\delta\varphi = -AH \lg c$$ ← Czy to niezależne od temp.?

$$c = e^{-\frac{L\,2\omega}{H}}$$

$$\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B\, e^{-\frac{L}{2\omega HT}}$$

Jeśli L dodatnie dys. jeśli ciepło przy dys. pochłonięte jak właśnie JH to

dla $T=0$ $\quad n_2 n_3 = 0$ zatem tylko HJ

rośnie wzrastając temp. tem więcej dys., ale nawet dla $T=\infty$ jeszcze nie

wszystko dys. tylko granica $\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B$ dla HJ : 29% niedys. dla $T=\infty$ (Planck. Lemoine)

Rozpoczyna się dys przy 180°, znaczna przy 500°

J same punkt topl. 114°, wrzenia 184°

HJ bezbarwne p. wrzenia: −19° przy 2 atm ciśnienia

Dys. wykrywa się nie przez pochłanianie absorpcji, to ilość drobin nie zmienia, ale kolor ciemno fioletowy. Także metoda analiza chemiczna, bo zjaw. dys. odbywają się powoli bardzo, a więc powrót przy zmniejsz. temp. zatem można ochłodzić i zmierzyć skład gazu według zwykłych metod.

Także odwrotnie tworzy się z J i H jeśli ogrzewać (najsilniej przy Pt).

Doświadczenia Lemoine-

N.p. 20 cm³ H_2 i 101 cm³ J_2 | naturalnie tylko redukowane na takie miary |

zmieszano i znaleziono 39·6 cm³ HJ : to znaczy że stosunek

$K = \frac{n_2 n_3}{n_1^2}$

$n_1 : n_2 : n_3 = 39{\cdot}6 : 0{\cdot}4 : 81{\cdot}2$ (19·8)

H_2	J_2	HJ	$n_1 : n_2 : n_3$	K	HJ
20·57	5·22	10·22 / 5·11	~~15·46 : 0·11 : 10~~ 10·22 : 15·46 : 0·11		10·19
20·6	14·45	25·72 / 12·86	25·72 : 7·74 : 1·59	0·0186	25·53
20·53	25·42	34·72 / 17·36	34·72 : 3·17 : 8·06	0·0233	34·96
20·41	52·8	38·68 / 19·34	38·68 ~~19·34~~ : 1·07 : 33·46	0·0239	39·01
20·28	67·24	39·52 / 19·76	39·52 : 0·52 : 47·48	0·0158	39·25
19·99	100·98	39·62 / 19·81	39·62 : 0·18 : 81·17 // przec. 0·020		

za pomocą tego obliczenia

więc: $B e^{-\frac{L}{2RT}} = 0{\cdot}02$

$T = 440 + 273 = 713$

B = przybl. = 1·5

Dla 180° byłoby $K = 0{\cdot}0016$

Dla 800° — $K = 0{\cdot}084$

w temperaturze od 400° poczynając

$\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = -1 \quad \nu_3 = +1 \quad \nu_4 = +1$

$$\frac{n_3 n_4}{n_1 n_2} = B e^{\frac{1}{T}}$$

66

IV). $N_2O_4 = 2\,NO_2$ } $\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 2$ $\quad \nu = 1$

albo $J_2 = 2J$

J: 1213°, 46630 | $p = 728$, $\frac{n_1 + m_1}{M} = 0.448$, 0.662

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} = B \frac{T}{p} c_0^{\frac{1}{T}}$$

$$p = \frac{HT}{V}(n_1 + n_2)$$

1). $$\frac{h_2^2}{h_1} = B\frac{T}{p} e^{-\frac{L}{2\omega HT}} = \frac{n_2^2}{n_1} = B N \frac{T}{p} e^{\cdots}$$

$$h_1 = \frac{n_1}{N} = \frac{p_1}{p}$$

$$\frac{n_2^2}{n_1} = V B' e^{-\cdots}$$ więc jeśli dane ilości to zależy rozkład od objętości

Albo też $p_1 = n_1 \frac{HT}{V}$ etc.

$$\frac{p_2^2}{p_1} = B T' e^{-\frac{L}{2\omega HT}}$$ | ~~przy danem ciśnieniu~~

Zupełnie takie same równanie otrzymał Boltzmann i Gibbs, V. d. Waals wychodząc z całkiem innych podstaw teoret.

z (1) wynika: przy danej temper. dissoc. tem większa im mniejsze ciśnienie

a przy danem ciśnieniu im wyższa temper.

Uwydatnia się to dyss. w ciężarze gatunkowym, bo

$$V\rho = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 = \left(n_1 + \frac{n_2}{2}\right)\mu_1 = \left(N - \frac{n_2}{2}\right)\mu_1$$

$$\frac{\rho V}{\mu V} = \frac{\left(1 - \frac{1}{2}c_2\right)\mu_1}{HT}$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\mu_1}{\mu_0}\left(1 - \frac{c_2}{2}\right)$$

$$p = \frac{HT}{V}(n_1 + n_2)$$ ~~$\rho = \frac{n_1\omega_1 + n_2\omega_2}{V} = \frac{n_2\omega_2\left(1 + 2\frac{n_1}{n_2}\right)}{V}$~~

$$\frac{\rho}{p} = \frac{\omega_1 h_1 + \omega_2 h_2}{\frac{HT}{V}} = \frac{\omega_1 + h_2(\omega_2 - \omega_1)}{\frac{HT}{V}}$$

$$H = 8.22 \cdot 10^7$$

$$n = \frac{10^6}{8.22 \cdot 10^7 \cdot 273} = \frac{1}{82.2 \cdot 273}$$ na jedn. cm^3

$n_1 + n_2 = n$

$$\rho = \omega_1(n - n_2) + \omega_2 n_2$$
$$= \omega_1 n + n_2(\omega_2 - \omega_1)$$
$$= \omega_1 n\left[1 + h_2\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1}\right]$$

$$\rho = \omega n = \omega_1 n_1 + \omega_2 n_2 = \omega_1\left(\frac{n_1}{n}\right) + \omega_2\frac{n_2}{n} = (\omega_1 h_1 + \omega_2 h_2)\,n$$

$$\omega_2 = \frac{\omega_1}{2}$$

$$\rho = \omega_1\left[h_1 + \frac{h_2}{2}\right] =$$

$h_1 + h_2 = 1$

N_2O_4 $\quad$ 28 / 64 / $\mu_1 = 92$

ω powietrze = 28·9

$\frac{92}{28 \cdot 9} = 3 \cdot 18$

7 : 158 = 68

N. p. θ =

θ	ρ (pow. = 1)	h_1 (N_2O_4)	h_2 (NO_2)
26·7	2·65	66·6 %	33·4 %
39·8	2·46	54 %	46 %
60·2	2·08	30 %	70 %
80·6	1·80	14 %	86 %
111·3	1·65	4 %	96 %
135	1·60	1 %	99 %
140	1·58	—	100 %

$\varepsilon = \frac{\rho}{\rho_0} = \frac{92}{29}\left(1 - \frac{c_2}{2}\right)$

$c_2 = 2\left[1 - \frac{29}{92}\varepsilon\right]$

$\frac{29}{92} \cdot 2 \cdot 65 = \frac{30}{100} \cdot 28 = 0 \cdot 84$; 1·00 ; 0·16 ; 32 %

A przy stałej temp.:

θ	P	D	h_1	h_2	$\frac{h_2^2}{h_1} \cdot P$
21·7	59·7	2·144	39	61	57
21·3	117·6	2·318	45·6	54·4	76
21·7	230·6	2·486	56·6	43·4	76
21·3	367·1	2·599	62	38	84
21·6	492·1	2·674	67·5	32·5	76
21·8	617·6	2·709	70	30	80

co porównać według formułki tej stałe

$\frac{\rho}{\rho_0} = c_1 + \frac{c_2}{2} = c_1 + \frac{1-c_1}{2}$

$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{2} + \frac{c_1}{2} = \frac{1+c_1}{2}$

$p = (n_1 + n_2)\frac{HT}{V}$

$\rho \sim \frac{\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2}{n_1 + n_2}$

$\rho_0 \sim \mu_1$

$\rho = \frac{\mu_1 n_1 + \mu_2 n_2}{V} = (\mu_1 c_1 + \mu_2 c_2)\frac{n_1 + n_2}{V}$; $\frac{p}{HT}$

$\frac{\rho}{\rho_0} = c_1 + c_2\frac{\mu_2}{\mu_1}$; $\frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{1}{2}$

=

$c_1 = 2\frac{\rho}{\rho_0} - 1$

$\frac{p}{\rho} = \frac{HT}{\mu_1 c_1 + \mu_2 c_2}$

$2 \cdot \frac{2 \cdot 65}{3 \cdot 18} - 1 =$; 5·3 ; 3·2 ; 2·1 ; $\frac{2 \cdot 1}{3 \cdot 2} = 66 \cdot 6$ %

$\frac{p}{\rho_0} = \frac{HT}{\mu_1}$

$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{\mu_1 c_1 + \mu_2 c_2}{\mu_1}$

$= c_1 + \frac{\mu_2}{\mu_1} c_2$

$= c_1 + \frac{\mu_2}{\mu_1}(1 - c_1) = \frac{\mu_2}{\mu_1} + c_1\frac{\mu_1 - \mu_2}{\mu_1}$

111

67

$$\frac{h_2^{\,2}}{h_1} = \frac{(33{\cdot}4)^2}{66{\cdot}6} = \frac{(\frac{1}{3})^2}{\frac{2}{3}} = \frac{1}{6}$$

$$\frac{(95{\cdot}6)^2}{4{\cdot}4} = \frac{95.96}{4{\cdot}4 \; 1{\cdot}1} = \begin{matrix} 190 \\ 380 \\ 2280 : 1{\cdot}1 = 2073 \end{matrix}$$

$$\frac{K}{K'} = \frac{T}{T'} e^{-\frac{2\omega L}{H}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'}\right)}$$

$$\lg\left(\frac{K}{K'}\frac{T'}{T}\right) = \frac{2\omega L}{AH}\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} = \frac{1}{299{\cdot}7} - \frac{1}{384{\cdot}3}$$

$$\begin{matrix} 0{\cdot}003333 \\ -\;\;\;\;2602 \\ \hline 0{\cdot}000731 \end{matrix}$$

5846
4154

5846 4771
5719 | 07782
0·0127−4 | 33166
| 45719

3·9873 . 2·303
79746
11962
120
———
9·1828

$$L = \frac{9{\cdot}1828}{0{\cdot}000731} \cdot \frac{8{\cdot}22 . 10^7}{42 . 10^6} =$$

96295 | 6232
9149 | 8639
87785 | 4871
4871
3907

$x = \frac{[\ldots]}{D} - 1$ [illegible]

$q = 31$ [illegible]

Otrzymuje się ciepło dysoc.: $\omega L = 12300$ pro grdrob. NO_2: " 24600

Podrasgaly dówr.

Berthelot-Ogier: ciepło dsiociac. $\left\{ \begin{matrix} 27^\circ \\ 150^\circ \end{matrix} \right.$ 12.620
pro 1 grdrob. 92

~~1686, 92 = 183~~

Składa się z 1). podwyż. temp. ciepło właś. przy wysokiej temp.: 0·183 więc pro grdrob.: 16·86 92

$$q_1 = 16{\cdot}86\,(150 - 27) = 2074$$

2). powiększenie objętości przez dysoc.

$$q_2 = 577$$

3). przemiana przez dys.

$$q_3 = 12.620 - 2074 - 577 \Big\} = \text{~~11.000~~}$$

2651 9.969

przypad. na dis. 80% początkowej ilości
więc 12.500 na 1 grdrob. całą

$h_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$

$\frac{1}{h_1} = 1 + \frac{n_2}{n_1}$

$2n_1 + n_2 = 2n_1' + n_2'$

$\frac{1}{h_1'} = 1 + \frac{n_2'}{n_1'}$

$$n_1\Big[\underbrace{2 + \frac{1}{h_1} - 1}_{1 + \frac{1}{h_1}}\Big] = n_1'\left[1 + \frac{1}{h_1'}\right]$$

więc $n_1' - n_1 = n_1\left[\frac{1 + \frac{1}{h_1}}{1 + \frac{1}{h_1'}} - 1\right]$

Inne przykłady:

J aż do 500° $\frac{\rho}{\rho_{H_2}}$ = ~~254~~ 127 J_2

aż do 1500° = 70 J

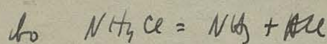
przy [illegible]

NH_4Cl sublimuje (bez topnienia) przy ogrz. para posiada więc gęstość

14
4
35.5
~~53.5~~

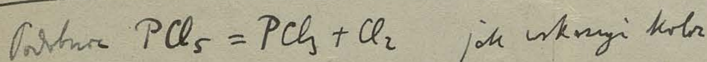
$\frac{\rho}{\rho_{H_2}}$ = 26.7

podczas gdy w rzeczywistości: 14.5


bo $NH_4Cl = NH_3 + HCl$

a można je rozdzielić za pomocą dyfuzji (Pebal 1862) przy której NH_3 szybciej się ulatnia niż HCl
a można wtedy papierkiem lakmusowym

Baker 1894 pokazał że jeżeli zupełnie wykluczenie wilgoci
to reakcja tak powolna że można otrzymać przy [illegible] 26.7


Podobnie $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ jak wskazuje kolor

S przy 500° : 192 S_6 $n \geqq 6$ zdaje się że mieszanina S_2 i S_8

ale przy 800° : 32 S_2

$CaCO_3 = CaO + CO_2$

3 ciała różne, osobne (3 fazy oddzielnie) każda ma swój osobny termodyn. pot. $\Phi(p, T)$

$\Phi = \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \nu_3 \varphi_3$

$\frac{\partial \Phi}{\partial n} = \nu_1 \varphi_1 + \dots = 0$

zatem wyjdzie $f(p, T) = 0$

$L_1 = \Delta T \cdot \Delta v \cdot \frac{dP}{dT}$

Horstmann
Van t'Hoff

Gibbs 1876 rozpoczął zastosow. termodyn. do proc. chem.

Te zastosowania są i stanu równowagi jak wogóle ~~pr~~ zi.. || że reakcja = 0 / prędkość reakcji = 0

Rozróżnialiśmy już składniki (Bestandteil) i fazy

składniki nie muszą być pierwiastkami chem. ale wogóle substancje z których przy danym procesie inne się tworzą. fazy = fizycznie jednorodne części.

~~Syste~~ Ogólna reguła : ~~[illegible]~~ ~~P − S = W + 2~~ W = ~~[illegible]~~ S − F + 2

System określony przez temp. (równą w całym układzie) ciśnienie, ilości, koncentracje etc ale z tych czasem jedne wielkości już ~~[illegible]~~ zależne od innych, tak że ilość niezależnie zmiennych mniejsza. [Ogólny rezultat : bezwzględne ilości dowolne, stanowi tylko o -

1 Składnik (Homogenes Gleichgewicht).

Substancja jednorodna w 1 fazie   W = 2   T, p dowolne, gęstość od tych zależna

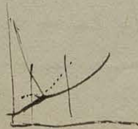
2 fazach { parowanie / topnienie   ~~[illegible]~~ $P = fn(T)$ lub $T = fn\,P$,

3 fazy   punkt potrójny   (tylko jeden stan PT możliwy ~~w~~ w tym razie prędkość reakcji przy przejściu

Do tego należą też niektóre reakcje dis:

N_2O_4, I_2 }   S = 1   F = 1   W = 2   T, P

wystarczy do danych tych wielkości, z nich wypływa koncentracja



114

Inny przykład: polymorfia S, P, Se itd.

Np. Przy temp. 300 przemiana w fosfor czerwony

P ~~...~~ S = 1 F = 3 W = 0

P Przemiany następują jednak wszystkie bardzo powoli tak że można mierzyć ciśnienie pary każdego z osobna

		P ż.	P cz.
Np.	360	3·2 atm	0·12 atm
	440	7·5	1·75
	487		6·8
	494	18·0	

Więc przy tej temp. ~~...~~ paruje ż. i osadza się jako cz.

Gdzie właściwie leży punkt potrójny nie wiadomo jeszcze.

S powyżej ~~...~~ 95·6° zamienia się ~~...~~ rombowy → jednoskośny (dość powoli)

poniżej jednoskośny → rombowy

Patrz Krafft p. 169, 170

więc z tego wynika, że krzywe P = f(T) przecinają się przy 100°

~~...~~

m } ma punkt topliwości : 120°

r } 119·5°

Więc

Gdyby jednak punkt przecięcia III niżej leżał niż I II to

wtedy I będzie ciągle niestała (bo zawsze jej ciśnienie do mniejszego ciśnienia pary

np. Benzophenon III II — 48°

$(C_6H_5)_2CO$ III I — 26°

„Heterogenes Gleichg." „Gleichg. zweiter Ordn."

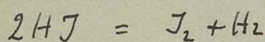
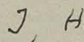
Dwa składniki

Jedna faza

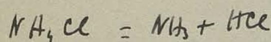
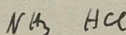
n.p. mieszanina dwóch gazów $W = 3$ P, T, stosunek dowolny $n_1 : n_2$ ~~(…)~~

$S = 2$ $F = 1$ $W = 3$

Dissocyacya gazowa:

$2HJ = J_2 + H_2$ J, H $W = 3$

$NH_4Cl = NH_3 + HCl$ NH_3 HCl

~~…~~ T, P (w pierwszym przyp. był bez wpływu, ale nie w drugim), a także stosunek $n_1 : n_2$
$J : H$

(Gdyby n.p. jeszcze Jod płynny to już tylko 2 wolności)

~~Roztwór soli i para: $S=2$ $F=2$ $W=2$ ciśnienie zależy od stężenia i od temp.~~

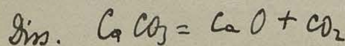
H_2O C_2H_5OH

2 ciecze mieszające się i para $S = 2$, $F = 2$, $W = 2$ stosunek ilości (składników / cieczy) i temp. mają wpływ na skład pary
1   1

Podczas gdy

2 ciecze nie mieszające się i para $S = 2$, $F = 3$, $W = 1$ skład pary nie będzie zależeć od ilości H_2O i CS_2 tylko od temp.
(Każdy gaz posiada swoją prężność)

Sól i woda i para $S = 2$, $F = 3$, $W = 1$ przy danej temp. już utworzy się pewien roztwór i pewne ciśnienie pary (jeżeli dosyć soli)



Diss. $CaCO_3 = CaO + CO_2$ $S = 2$, $F = 3$, $W = 1$ Debray: Przy ogrzaniu do pewnej temp. rozkład trwa dopóki ciśnienie nie osiągnie pewnej wartości więc ~~…~~ $P = f(T)$

jeżeli doda się CO_2 to część z powrotem zostanie absorb. itd.

Zupełna analogia z parowaniem cieczy

116

Tak możemy wszystkie te formuły zastosować

zawsze musi podstawić ciepło $r = \Delta T \frac{dp}{dt}$ ...

tak wynika z doświadczeń Debaya według tej formuły że r = 11293 Kal

Favre & Silberman znaleźli jako ciepło formacji $CaCO_3$: 308 więc dobrze zgadza się

Ciekawe zastosowanie tych zasad (Van 't Hoff 1890)

czy Pd i H tworzą związek chemiczny czy absorb. (jak węgiel porowaty absorbuje gazy)

co do takiej wszystkiej absorbcji np. NH_3 przez C ciśnienie zależy od tego ile się już wypompowało etc.

podczas gdy tutaj zawsze ustalone ciśnienie H zostaje osiągnięte które tylko fn (temp.)

Troost & Hautefeuille

Wtedy S = 2   W = 1   F = 3

F=3 t.j. gaz, Pd, Pd_2H absorbuje albo przy ogrzaniu do 200 (686 Vol)

albo przy elektrolizie, wydawanie przy ogrzaniu

podobne związki Na_4H_2 Cu_2H_2 etc. (dziś)

Vandal

AgCl absorbuje NH_3 przy niskiej temp. potem się ogrzewa i mierzy ciśnienie

nie zmienia się mimo że się część wypompowuje

$AgCl(NH_3)_2$

wreszcie punkt gdzie się obniża ciśnienie dysocjacji

$(AgCl)_2(NH_3)_3$

p

v

Isambert

Faradaya sposób do skraplania NH_3 podobnie inne chlorki (punkt wrzenia −33°)

kryt. temp. 130

AgCl NH_3

3 składniki
roztwór

H_2O
$(C_2H_5)_2O$ } Kwas bursztynowy
COOH
|
CH_2
|
CH_2
|
COOH

S = 3   F = 2   W = 3

temp. P, stęż. B (~~H_2O~~)

wtedy w drugim roztworze utworzy się pewna konc.

subst. rozdziela się na dwa rozpuszczalniki w stosunku rozpuszczalności (Theilungs coefficient)

Np. concentr. w

wodzie	eterze	stosunek
42·4	7·1	6·0
43·8	7·4	6·0
47·4	7·9	6·0

Patera Vandal

$H_2O + CO = H_2 + CO_2$ S = 3   F = 1   W = 4
~~← para~~

$4H_2O + 3Fe = 4H_2 + Fe_3O_4$ S = 3   F = 3   W = 2

T i p_H lub p_{H_2O}

← Inny przykład : Hydraty soli   S = 2 W = ~~2~~ 1 F = 3 (2 hydraty i para)

np. $CuSO_4$ w próżni wydaje H_2O aż do ciśnienia 47 mm (zawiera $CuSO_4 + 5H_2O$

przy wypompowaniu tej pary stała ciśnienie aż wyczerpanie, potem 30 mm $CuSO_4 + 3H_2O$
wreszcie 4·4 mm $CuSO_4 + H_2O$
0 $CuSO_4$

P
47 m
30 m
4·4
5aq 3aq 1aq $CuSO_4$

stała temp 50°

powierzchnie przez 1, 3, 5

nasze wody wypompuj.

sole Stassfurtskie
metalurgia żelaza

NaCl
KCl } Carnallit
$MgCl_2$
$MgSO_4$
K_2SO_4 } Kainit
$MgCl_2$

sole hygroskopijne dla których p małe
wietrzejące (Na_2CO_3) " " duże

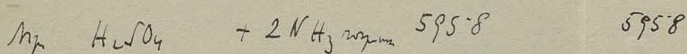
Termochemia

już mierzymy ciepło parowania, topliwości, rozpuszczania, dysocjacji etc

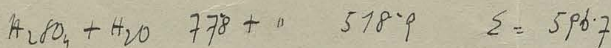
Ogólne prawo Hess (1840): dla ciepła wydanego miarodajny tylko stan początkowy i końcowy

wcale niezależnie czy cały proces odbywa się stopniowo | zachowanie energii

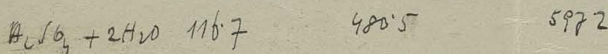
Np. H_2SO_4 + $2NH_3$ rozpuszcz. 595.8 595.8



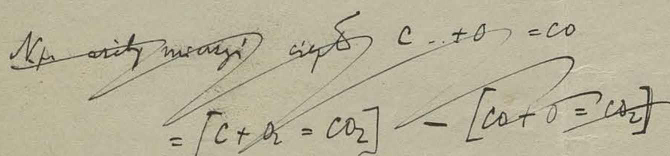
$H_2SO_4 + H_2O$ 77.8 + " 518.9 Σ = 596.7



$H_2SO_4 + 2H_2O$ 116.7 480.5 597.2



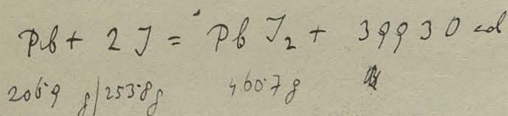
$H_2SO_4 + 5H_2O$ 155.6 446.5 601.8



~~Np. ciepło reakcji ciepło~~ C + O = CO

$= [C + O_2 = CO_2] - [CO + O = CO_2]$

2391 . 167
14346
16737
3993

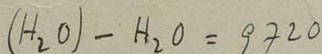


Pb + 2 J = Pb J_2 + 39930 cal przy zwykłej temp.

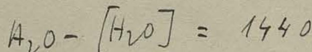
206.9 g | 253.8 g 460.7 g

18.540
532
972

ale zależnie od stanu skupienia różne wartości



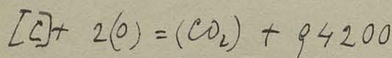
$(H_2O) - H_2O = 9720$



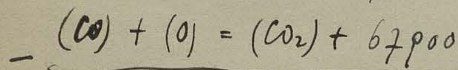
$H_2O - [H_2O] = 1440$

394 . 2391
788
1182
3546
3.9
942

ciepło stałego może to do pośredniego obliczenia np.

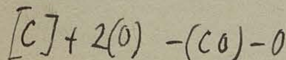


$[C] + 2(O) = (CO_2) + 94200$

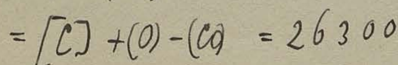


$(CO) + (O) = (CO_2) + 67900$

−



$[C] + 2(O) - (CO) - O$

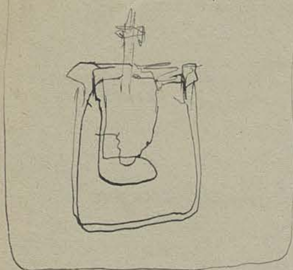


$= [C] + (O) - (CO) = 26300$

284 . 2391
4782
9564
19128
6790

120

Doświadczenie pomiary ciepła spalenia



Berthelot, Thomsen

Zależność od temp.

~~···~~ przy połączeniu ~~···~~ Q_1 przy t_1

$$Q_1 + (t_2 - t_1)C = (t_2 - t_1)(c + c') + Q_2$$

$$Q_2 - Q_1 = (t_2 - t_1)[C - (c + c')]$$

Wróćmy jeszcze przy dalszym zastosowaniu do ciepła rozpuszczalności

Węgiel 1·5 { dyament 94200, grafit 96500 } :12, węgiel drzewny $\frac{9700}{12}$ = 8.000 . 1·5 / 12.000

406.2391 / 9564 / 143 46 / 9709

28.5 / 14.6 / 2.3

394. 2391

Aluminium 2·6 $\frac{297000}{27}$ = 11.000 . 2·6 / 28.600

1242. 2391 / 4782 / 9564 / 48 / 2970

więc Al. w równej objętości dostarczy tyle co C.

H (w H_2O ~~···~~ ciekłe) 286. 239 / 572 / 858 / 2574 / 68.400

Dissocyacya elektrolit.

Wspomnieliśmy że roztwory wodne soli, kwasów etc. nie zupełnie zgadzają się z prawami V'a

To było też np. przyczyną czemu Raoult nie zdołał pow. ciężaru

~~Wielko~~ Ilość n drobin wydaje się powiększona w pewnym stosunku i, czyli ciężar drobinowy zmniejszony w $\frac{1}{i}$

drobina 18·5°
5·17

n. p. na 100 g wody:

		$t-t_0$ par.	$\vartheta-\vartheta_0$ topl.
NaCl	5·83 g.	0·94	3·5
	~~8·80 g.~~	1·40	5·2

$\frac{dp}{dt} = 27·2$ $\quad \frac{0·94 \cdot 27·2}{760} = \frac{n_1 \cdot 18}{100} = \frac{5·83 \cdot 18}{100 \cdot w}$

$w = \frac{5·83 \cdot 18 \cdot 760}{100 \cdot 0·94 \cdot 27·2} = 32·5$

$= \frac{0·76}{0·94} \cdot \frac{18}{27·2} \cdot 58·5 = \frac{114 \cdot 117}{47 \cdot 9·1}$ (19/47, 6/9·1, 117)

114 · 114 = 798 ‖ 133 : 428 = 31·1 ; 46
423
4277

~~M~~ w wynika = 31·1

podług wzoru chem.: 23 + 35·5 = 58·5

58·5 : 32·5 = 1·80 = i
260

a z obniżenia punktu krzep.: 1·89 = i

a podobnie także z ciśnienia osmot.

Nazywamy roztworem normalnym taki, który zawiera 1 gramodrobinę na 1 l wody

więc powyższy roztwór byłby $\frac{0·583}{58·5}$ pro 1000 g wody = 0·01-normalny

Takie doświadcz. n. p.

	Normalność	i (krzep)	i osmot. (Hamb.)
KCl	0·14	1·82	1·81
NH_4Cl	0·148	1·83	1·82
$MgSO_4$	0·38	1·2	1·25
$CaCl_2$	0·184	2·67	2·78

w ogóle znacznie większe dla kwasów (i zasad) silnych

Ciekawy rezultat że i zależy od koncentr.

Np. $C\begin{matrix}=H \\ =Cl_2\end{matrix}$ — COOH   Kwas dwuchlorooctowy

24
32
2
71
—
129

Normalności:

	i (krzep.)
0·02778	1·69
0·02048	1·717
0·01447	1·763
0·01033	1·852
0·005177	1·911
0·002599	1·966

Takie substancje przedstawiają te anomalie jedynie tylko rozpuszczone w wodzie

Np. CH_3COONa w $(C_2H_5)_2O$ zachowuje się zupełnie normalnie

$i = 1$

Arrhenius (1887) zwrócił uważę że otrzymujemy to samo wtedy gdy roztwór jest przewodnikiem elektr.

Roztwory benzolowe, alkoh., eterowe etc. ~~[illegible]~~ są bardzo słabymi przewodn.

tylko roztwory wodne dobrymi

Woda czysta bardzo mało przewodzi prawie izolator np. Kohlr. i Heydweiller: opór właściwy: $25 \cdot 10^{10}$ (Hg = 1) podczas gdy dla wody zwykłej kilka 10^5

Związek wewnętrzny. Połączenie z teorią Clausiusa jonów: anionów i kationów:

że owe sole w wodzie ~~[illegible]~~ rozkładają się częściowo na jony; więc faktycznie

+Na Cl−   +K Cl−   etc. tak że faktycznie ilość cząsteczek większa,

więc przeciętny ciężar drobiny mniejszy

~~[illegible]~~ Tą teorią mnóstwo zjawisk zostało wytłumaczonych.

Np. zjawiska ubarwienia soli

sole ~~[illegible]~~ Cu zielono-niebieskawe

Ni jasno zielone

~~[illegible] żółtawo [illegible]~~

co pochodzi także z barwy jonów metalicznych

Reakcje chemiczne w chemii nieorgan.

Rozpuszczamy ~~wszystko~~ [illegible] w wodzie

Chemia ~~[illegible]~~ organ. nie zna reakcji np. na C

Odtąd gdy w chemii nieorgan. tylko pewne związki zupełnie nierozsądne można robić poszukiwanie za zasadą soli i za kwasem

Te reakcye nie są reagują na sole tylko na jony.

Np. $BaCl_2$ nie na Na_2SO_4 tylko na SO_4

Obecnie rozpatrzmy elektrolizy: w pow. II punkt ocenia prądu razem połączone z elektrolizą

1). Prawo Faraday'a wydzielone ilości w stosunku równoważników chemicznych

tj. $\frac{\text{ciężar atomowy}}{\text{wartościowość}}$

Np.

$AgNO_3$ $CuSO_4$ $SbCl_3$
↓ ↓ ↓
1 2 3

Ag Cu Sb

$108 : \frac{63.3}{2} : \frac{120}{3}$

$NO_3 : SO_4 : Cl_3$

$\frac{96540 \cdot 0.00008987}{6 \cdot 10^{19}} =$
$\frac{96 \cdot 9}{6} \cdot 10^4 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-19}$
$= \frac{96}{48} \cdot 10^{-19}$
1.44
$= 6.7 \cdot 10^{-20}$ abs. ems.)

tak się zachowuję jak gdyby każdy jon równą ilością elektr. był obładowany
ilość elektr. $= 6 \cdot 10^{19}$
tak że 1g H zawiera 96540 Coulomb

Są przypadki gdzie wartościowość anomalna, wtedy odpowiednio

[illegible] sądziłto że prąd powoduje rozłamanie ~~rozkład~~ soli na jony. Wtedy jednak byłaby potrzebna

pewna siła do rozkładu więc dopiero

Clausius: już gotowy rozkład w cieczy

Wiele drobin rozłożonych?

Wartościowość

HNO_3	KNO_3	$Zn(NO_3)_2$
HCl	KCl	$ZnSO_4$
H_2SO_4	$KHSO_4$	$ZnCl_2$
	K_2SO_4	

$\frac{1 \text{ Amp.}}{\text{sec}}$: 0.0011181 g. Ag. -- 1 Coulomb

więc 108 g. Ag : $\frac{108}{0.00111} = 96537$ Coulomb

a równie wiele potrzeba do wydzielenia jakiejś równoważnej ilości innych jonów

H K Na Li Ag (Cu) (Hg)	Zn Ni Mg Ba Ca Pb	Al, Sb, As, N, Au, (Fe)	Pt (Sn)
~~[illegible]~~ Cl Br J	(Sn) (Cu) (Fe)		4
	O S	3	
1	2 żelazowy żelazawy		

$\frac{1.2 \cdot 10^{21} \cdot 0.000090}{~~0.000~~} = 10^{17}$

jakiegoś tydzi gazu np.

Z innych źródeł jasne: 1 cm^3 H_2 zawiera przy 0°, ? ~~10^{17}~~ 5.10^{19} drobin więc 10^{20} atomów

zatem 1 gr H_2: $1.2 \cdot 10^{24}$ atomów

więc na jeden atom przypada $\frac{96537}{12 \cdot 10^{24}} = 8 \cdot 10^{-20}$ Coulomb $= 0.8 \cdot 10^{-20}$ (abs. el. magn.)

Wiele to jest? pojemność kuli ziemskiej =

promień $= 6360$ km $= 6.36 \cdot 10^8$ cm $= \frac{6.36 \cdot 10^8}{9 \cdot 10^{11}}$ Farad $= 707$ Mikrofarad

$= 0.0007$ ~~07~~ Farad

Pojemność kuli 1 cm = r

$=$ ~~1.9.10~~ $\frac{1}{9 \cdot 10^{11}}$ Farad $= 1.1 \cdot 10^{-12}$ Farad

(Coulomb = 3.10^9 (abs.)

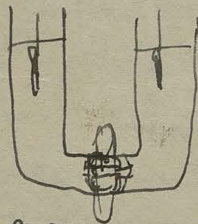
1 Coulomb = Farad × Volt

$8 \cdot 10^{-20}$ Coulomb $= 1$ Volt $\times$ $8 \cdot 10^{-20}$ Farad

Kula promienia $7 \cdot 10^{-8}$ cm naładowana 1 Voltem

Jeżeli prąd przechodzi np. między elektrodami miedzianemi przez roztwór $CuSO_4$ to przy przerwie prądu pokazuje się prąd odwrotny i wskazówka że musiało się coś zmienić w stanie roztworu. Tem jest: koncentracya. To wskazuje ubożenie i ? anodzie.

Hittorf: ~~1850~~ 1860



mierzył zawartość roztworu koło anody i katody po przejściu prądu

Pokazało się, że zmiana zawartości w pewnym stałym związku z ilością miedzi ~~?~~ wydzielonej.

N. p. $CuSO_4$

Naczynie (zawierało przed elektrolizą koło katody) $CuSO_4$ t. j. 2.2800 gr. Cu

po przejściu prądu 0.0626 Amp. przez 4 godziny: → 2.0688 gr

? podczas gdy w tym samym czasie

0·2955 gr na katodzie się osadziło

0·2955
2·0688
2·3643
– 2·2800
0·0843

2·0688
2955
2·3643
2·2800
0·0843

więc 0·2955
– 0·2112
0·0843 gr musiało być wprowadzone z naczynia anodowego

t. j. $\frac{843}{2955}$ = ~~28~~ 0·285 całej miedzi wydzielonej

n = liczba elementarnych kwantów elektr. niesionych przez atomów [illegible]

= $\frac{n_{p+}}{n_{w+}}$

Pokazało się że ten sam stosunek przy innym natężeniu prądu.

0·285 = Überführungszahl
= liczba przeprowadzenia

zależy jednak ~~od~~ trochę od koncentracyi.

To był roztwór bardzo stężony. Dla roztworów rozcieńczonych otrzymuje się 0·356

0·6765 CuO
0·5118
0·1647 CuO = 0·1315 Cu =
0·2043
~~0·2043~~
0·0728 : 0·2043 = 0·356 = ~~m~~

$n_{u+} = n_{u-}$
$n_{p+} + n_{p-} - n_{w+} = 0$
$n_{p-} = n_{p+} + n_{w+}$
$\frac{n_{p-}}{n_{w-}} = 1 - \frac{n_{p+}}{n_{w+}}$

bo w całym elektr. = 0
$n_{w+} + n_{w-}$ bo w naczyniu 0 elektr. = 0
$n_{p+} + n_{p-} + n_{w+} = n_{p+} + n_{w+}$
$n_{p-} = n_{p+} + n_{w+}$
$\frac{n_{p-}}{n_{w-}} = \frac{n_{p+} + n_{w+}}{n_{w+}} = 1 - m$

Na 63 Cu przypada $\frac{96}{63}$ SO_4 (32/63) ~~zatem ... 0·2043 Cu odpowiada~~
~~Na 100 Cu wydzielonych~~
~~Wydzielono 0·2043 Cu~~ i $\frac{96}{63}$ 100 ~~0·2043~~ SO_4 wydzielonych

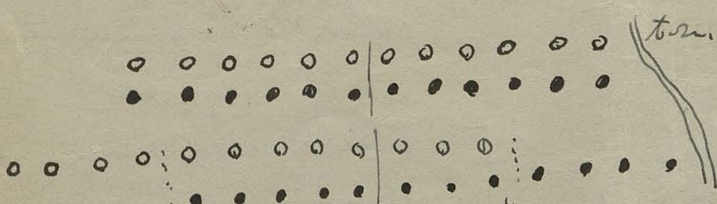
Wywędrowało 0·35·6 ~~0·0728~~ Cu z dołu do góry jako $CuSO_4$ więc $\frac{96}{63}$ 0·35·6 SO_4

więc ~~$\frac{96}{63}$ (0·2043 – 0·0728) SO_4 z góry na dół~~

$\frac{96}{63}$ (1 – 0·35·6) = $\frac{96}{63}$ (1 – m) wraca SO_4 który –

tzn. (1 – n) ionów SO_4

n wszystko odnosi się do anionów



Więc jeśli n liczba przeprow. anionów to 1 – n : kationów

t. j. stosunek prędkości względnie z którą się poruszają $u v_1 = u$

$u : v = 1 - n : n$ (kation)

to są względnie tylko prędkości względem siebie wiadomo [illegible]

$\frac{u}{v} = \frac{1-n}{n} = \frac{1}{n} - 1 \quad \therefore n = \frac{v}{u+v} \qquad 1 - n = \frac{u}{u+v}$

126

Koncentracya dysocyowanych = m α

Przewodnictwo właściwe prop. ilości drobin soli i prędkości, ↑ średnich prędkości

$k = \varepsilon m (U + V) \alpha$ stała proporcyonalności równa dla wszystkich el. bo podrzędny ładunek każdego jonu równy

ε = ładunek elementarny

$\varepsilon U = u \quad \varepsilon V = v$

można zatem stwórzyć $\alpha(u+v) = \frac{k}{m}$ (przy czem u, v w mierze dowolnej)

= przewodnictwo równoważne molekularne drobinowe $= \mu$

~~To byłoby ... gdyby wszystkie~~

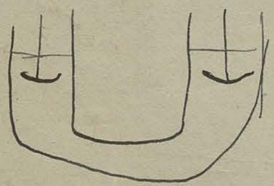
Więc przewodnictwo drobinowe $\mu = \alpha \times$ Suma prędkości jonów

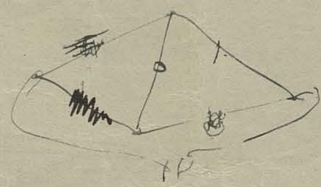
| α = ~~stosunek jonów~~ jonów gdyby wszystkie dys. = stos. dys. drobin wszystkie drob.

m = ilość ~~...~~ grydrobin ... ~~...~~ = normalności ~~...~~

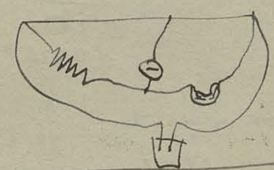
Każde mniej się ... v jonów mv = siła ... elektr.

Sposoby mierzenia przewodnictwa





przewodn. właściwe



Kohlrausch pokazał, że μ powiększa się z rozcieńczeniem i dla roztworów nieskończenie rozcieńczonych dąży do pewnej granicy μ_∞

Na Cl

KCl – 39 + 35·5 = 74·5

74·5 g. KCl na	k (względem wody)	μ na 1 cm³ przypada $\frac{3}{1000}$ grdrobiny
0·33 l wody	250· $\cdot 10^{-7}$	83·3 $\cdot 10^{-7}$
1 l	91·9 $\cdot 10^{-7}$	91·9 $\cdot 10^{-7}$
2	47·9 $\cdot 10^{-7}$	95·8 $\cdot 10^{-7}$
10	10·5 $\cdot 10^{-7}$	104·7 $\cdot 10^{-7}$
100	1·15	114·7 $\cdot 10^{-7}$
1000	0·119	119·8 $\cdot 10^{-7}$

$\frac{250 \cdot 1000}{3} \cdot 10^{-7}$

przewodn. zatem ogromnie zmniejsza się z koncentracyą, ale przewodn. obliczone pro gramodrobinę zostaje dosyć stałe, trochę się zwiększa

to tłomaczy się według Arrheniusa tem że α zbliża się $= 1$ t.j. że przy dodawaniu dużej ilości wody następuje coraz większa dysocyacya

Także dla bardzo rozcieńczonych roztworów $\mu_\infty = u + v$ (Kohlrausch)

~~Jeśli teraz te prędkości niezależne od koncentracyi~~

Mierząc teraz ~~ilość przenoszenia~~ prędkości wędrowania jonów u zatem $\frac{u}{v}$ i przewodn. przez

można obliczyć u i v osobno

Np. dla KCl $\mu_\infty = 122$ $\quad \frac{n = 0{\cdot}509}{1-n = 0{\cdot}491} = \frac{v}{u}$

zatem $u_K = 59{\cdot}9$

$v_{Cl} = 62{\cdot}1$

Jeśli się wtedy obliczy wartości u v dla różnych zasad i kwasów to znajduje się tę samą ilość u μ $\vartheta = 18°$

	$1-n$	$\mu \cdot 10^7$	u	v
KCl	0·491	122	K : 59·9	Cl : 62·1
KNO_3	0·513	121	K : 62·0	NO_3 : 58·9
NaCl	0·376	103	Na : 38·7	Cl : 64·3
$NaNO_3$	0·387	98	Na : 37·9	NO_3 : 60·1
HCl	0·837	350	H : 293·0	Cl : 58·0

wielki wpływ koncentr. przy kwasach z powodu prędkiego H

Więc jony wędrują niezależnie od siebie każde z swoją własną prędkością.

Gesetz d. unabhängigen Wanderung d. Ionen (Kohlrausch)

Jeśli się więc wykreśli tabliczkę tych wartości można znaleźć przewodn. dla jakichkolwiek związków i także liczby wędrowania

Np.

	H	K	Na	Ag	½Cu
$u =$	293	60·7	38·3	51·0	39·1

	OH	Cl	NO_3	$\frac{1}{2}SO_4$
$v =$	165	63·2	58·8	747

Sole jednowartościowo-zasad. itd. już przy średnich koncentr. dobrze się zgadzają, wielowartościowe gorzej

Co prawda, że to są wartości dla u, v tylko względne

Np. HNO_3 $\quad n = \frac{293}{352}$ $\quad \mu = 352$

Ale można także mierzyć te prędkości ilościowo

(Lodge)

Np.

$BaCl$ | H_2O | Na_2SO_4

z czasu który upłynie zanim zacznie się wytwarzać $BaSO_4$ można obliczyć prędkość (a z rurki jak wygląda)

patrz Lecher Müller Pouillet IV I p. 512!!

Tak znaleziono np. $\frac{1}{2}Ba$ $v = 0.00036 \frac{cm}{sec}$ pro $\frac{Volt}{cm}$

| Lüpke p. 70

Cl 0.00069

$v_{abs.} = \frac{v\ rel.}{96540}$

H 0.00352

Więc prędkości nadzwyczajnie małe, o Nernst na tem polega że uzyskujemy tak małe więc opór taki duży. Nernst metoda do obliczania wielkości drobin.

[Gdyby 39.1 g. K z prędkością $\frac{1\ cm}{sec}$ się poruszały, potrzebna siła 38.10[6] kg ciężaru
~~= 96537 Coul~~ $\neq 10^5 \cdot 3.10^9 \cdot \frac{1}{300} \cdot \frac{1}{0.001} = 10^{15}$ Dyn = ciężar 10^9 kg. $= 38 \cdot 10^{12}$ Dyn]

Praca ta zamienia się w ciepło Joule'a.

Prawo Ostwalda niezależnego objaśnia się tem że opór tylko, owszem tylko zależy od tarcia wewnętrznego wody.

Więc ponieważ $\mu_\infty = u + v$

$\mu = \alpha(u+v)$ można obliczyć $\alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty}$

A Ostwald dowiódł na to wszystko że α z tego obliczone zgadzają się zupełnie z α obliczonemi z punktu topliwości etc. np. doświadczenia Arrheniusa

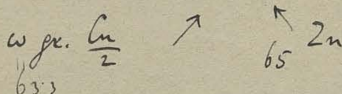
	α_λ	α topl.
KCl	0.86	0.82
NH_4Cl	0.89	0.83
$MgSO_4$	0.35	0.25
$CaCl_2$	0.49	0.41

Ogniwa

$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$ Teorya Tomsona, Clausiusa, Helmholtza

że całe energya chemiczna zamienia się w elektr.

Jeśli H_2 ~~193000~~ 96000 Coulomb



w gr. $\frac{Cu}{2}$ ↗ ↖ Zn 65

63.3

Energya elektr. $A \cdot 96000 \cdot E = Q$ = ciepło ~~połączenia~~ reakcyi ½ gramo-molekuły Cu zapomocą Zn z $CuSO_4$ [illegible]

więc ogólnie siła elektromot. prop. ciepłu procesu chemicznego.

Dla tego ogniwa to faktycznie się sprawdza Q

$E_{Daniel} = 1.05^V$

$96000 \cdot 1.05$

100.800 Joulów = $100.800 \cdot 10^7$ Ergów = $\frac{100.8000}{42}$ cal

= ~~25000 cal~~

= 24.000

podczas gdy ciepło reakcyi chemicznej ($Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$) bo $ZnSO_4$ = 53045, $CuSO_4$ = 27980, 25.065

Ale pokazały się znaczne różnice przy innych ogniwach, co tłomaczono istnieniem (Favre)

zjawisk odwracalnych (secondaire Procesów) nie dających ciepła.

Nowsze doświadczenia np. Braun siła elektrom. E obliczona według tej zasady, a zmierzona:

	obl.		
$Zn \mid ZnSO_4 \parallel CuSO_4 \mid Cu$	100	98.9	−1.1
$Zn(NO_3)_2 \parallel Cu(NO_3)_2$	100.4	89.8	−10
$ZnSO_4 \parallel FeSO_4$	26	39	+13
$Cu(NO_3)_2 \parallel AgNO_3$	71	40	−31

Przykładanie prawa do kilkuset stopni (Gaugain, Matthiessen)

Przy małych różnicach temp: jeśli $0° - 100°$ względem Cu — 1 Volt = 1000

Se	Te	Sb	Fe	Ag	Cu	Pb	Hg	Ni	Co	Bi
+65	+40	2·2	0·95	0·03	—	−0·19	−0·48	−1·6	−2·2	−3·9

Ogromny wpływ zanieczyszczeń i stanu fizycznego metali — Ag Zn 700, Cu Fe 2760

Zwykle przybl. ~~$E = b(t_1 - t_2)$~~ $\left(1 - \frac{t_1 + t_2}{2 t_m}\right)$ (Avenarius 1863)

Ag – Fe: $E = (t_1 - t_2)[3·294 - 0·00737(t_1 + t_2)]$ więc przy danem t_1

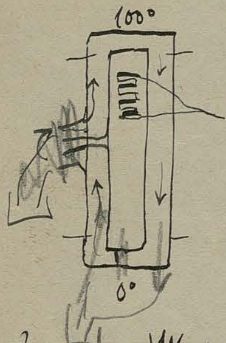
E osiąga maksymalną wartość dla $t_2 = 223°$ (punkt neutralny)

Przy dostatecznem podwyższeniu mógłby się nawet znak odwrócić

To jest dowodem że I). ciepło nie tylko w miejscach styczności dwóch metali zostaje abs. resp. wydane lecz także w różnych miejscach nierównie ogrzanego jednego metalu podczas prądu.

II). Że nierówne ogrzanie jednego metalu musi powodować siłę elektromot. „Thomson Effekt"

Doświadczalnie wykazał to „Le Roux" 1867



~~Symetrja~~ symetrja to siła termoelektr. = 0

Tymczasem Achi effekt jak gdyby prąd elektr. zabierał ze sobą ciepło (Kohlrausch)

|| Podobnie w stałych i amalgamatach

Zapewne podobne zjawiska istnieją też w elektrolitach itd. ale nie łatwo wykryć bo tam wiele silniej występują np. zjawiska elektrochemiczne.

To jest także coś co zasadniczo różni przewodn. elektrol. od metalowych bo metale jeśli tworzą zamknięty przewód (a stała temper.) to prąd = 0

otrzymuje się albo

$$U = \Sigma n_i [\gamma_i \lg \theta + AH \lg \frac{H\theta}{p} + AH \lg (n_1 + n_2 + n_3 ...) + k_i]$$

albo $$\Sigma n_i [\gamma_i \lg \theta + AH \lg \frac{H\theta}{p} + AH \lg \frac{(n_1 + n_2 ...)}{n_i} + k_i]$$

ponieważ + odgrywa rolę constans względem θ, p

wielkości k_1 k_2 ... określa się zważywszy że ~~nie mogą zależeć od θ, p, tylko~~

robiąc wszystkie n_2 n_3 .. $= 0$ z wyjątkiem n_i musimy otrzymać

$$U = n_i (\gamma_i \lg \theta + AH \lg \frac{H\theta}{p})$$ więc $k_i = - AH \lg n_i$

~~Albo ... z tego~~ w związku z tem że entropia = funkcya jednor. pierwszego stopnia względem n_1 n_2 ... a

więc wyrażenie w nawiasach funkcyami 0 tego stopnia

To paradoksem Gibbsa tłomaczy się nieodwracalność dyfuzyi. Jak zmieszanie się uskutecznionym w przypadku szczególnym w sposób odwracalny:

$A \int p\, dv = n A H \theta \lg v /$ || $W = AH\theta [n_1 \lg \frac{V_1}{V} + n_2 \lg \frac{V_2}{V}]$ = praca którą z dwóch gazów

odpowiednich można uzyskać przez użycie ścian półprzepuszczalnych

$\frac{V_1}{V}$ = stosunek objętości cząstkowej gazu 1 . $= c_1$

więc $W = -AH\theta [n_1 \lg c_1 + n_2 \lg c_2]$

$$\Delta S = \frac{dU}{} + \frac{W}{\theta} = -AH [n_1 \lg c_1 + n_2 \lg c_2]$$

Maszyny parowe

początki: Heron Aleksandryjski (~~Aeolipila i inne instr. podobne~~) koło 200 a. Ch.

Savery 1650–1715 pierwsze w praktyce używane maszyny do podnoszenia wody za pomocą kondensacyi pary i potem wypychania pary wprost działającej na wodę

Papin 1647–1710 pierwszą maszynę tłokową

Newcomen w początkach 1705 pierwsze maszyny, które tak korzystnie funkcjonowały że się utrzymały

użytkowana została ciśnienie siła przy tworzeniu vacuum przez kondensacyę wody

Potter wymyślił samodzielne otwieranie i zamykanie kurków

Smeaton jeszcze polepszył w szczegółach, tak że weszła w ogólne użycie w angielskich kopalniach do pompowania wody, tak samo w Holandyi (Haarlemer Meer etc)

James Watt 1736–1819, samouk, przez jakiś czas mechanik na uniwersytecie w Glasgowie sam wybudował sobie model maszyny Newcomena i zbadał.

Braki przedewszystkiem ogromna strata ciepła przez oziębienie cylindra przy kondensacyi

zatem skonstruował maszynę z ~~[illegible]~~ osobnym kondensatorem

potem ogrzanie cylindra przez płaszczyk parowy etc. etc.

działanie bezpośrednie ciśnienia pary

Cond.

Zapomocą tego już udało mu się budować maszyny które wszystkie dawniejsze daleko przewyższały (w kompanii z Roebuck i ~~[illegible]~~ później Boulton)

Ważny bardzo patent wziął 1782.

Oprócz różnych mechanicznych polepszeń:

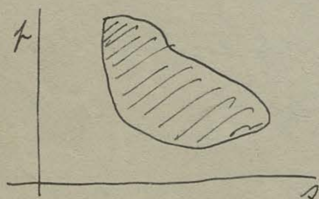
1). zasada maszyn podwójnie działających, w których para raz z jednej raz z drugiej strony zostaje wpuszczona

2). Ekspansya pary

To się rozumie najlepiej przy pomocy indykatora instrumentu wynalezionego także przez Watta.

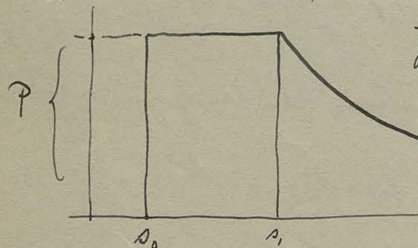
Chodzi o ilość pracy wykonanej. ~~Oddana~~ Jeśli powierzchnia tłoka $= Q$, ciśnienie p

$$= \Sigma Q p \delta s = Q \Sigma p \delta s$$



Instrument w połączeniu z cylindrem który wskazuje ciśnienie i wpisuje na papierze poruszanym przez tłok zapomocą sznurków itd. w zmniejszonym rozmiarze

Dążymy na to że przy ciśnieniu pary w kotle $= P$, wpuszczamy ją aż do s,



jeśli teraz kurek się zamknie, mimo to para wskutek swej prężności większej od Atm. może wykonywać pracę jeśli się rozpręża adiabatycznie wzdłuż krzywej adiabaty i tak zyska się — tę pracę straciłoby się wypuszczając przedtem gorącą parę.

Więc wiele ekonomiczniej będą pracować maszyny przy których parę wpuszcza się stosunkowo mało, tak że potem ekspanduje.

	1	2	3	4	5	6	atm
θ	100	120	133	143	151	158	
$\lambda =$	637	642	646	649	651	653	

~~Później z czasem rozwój~~

1804 Woolf'a maszyny i Compound maszyny

Tutaj ekspansya następuje w osobnym cylindrze, czego to lepiej dopiero później zrozumiano

W nowszych czasach nie uczyniono zmian zasadniczych

Ulepszenie kotłów, wentylów etc. ~~Użycie [illegible] ciśnienia, wyższej temperatury~~

Niemniej jednak w skutek teoryi term. Carnot Clausius, Hirn etc.

Przedewszystkiem: niemożliwem jest zamienić całe ciepło w pracę tylko

np. 150 . .

Więc ile możności wyzyskać ciśnienie i temp.; z drugiej przyczyny ~~[illegible]~~ prędko chodzące maszyny.

Teorya uproszczona

Jaka praca pary ekspandującej?

$$r = AT\frac{dp}{dT}(s-\sigma)$$

$$v = xs + (1-x)\sigma$$

$$W = A\int p\,dv = A\int p\,d(xs) = A\int d(pxs) - A\int xs\underbrace{\frac{dp}{dT}}_{\frac{r}{As}}dT$$

$$= A\,pxs\Big|_1^2 - \int\frac{rx}{T}\,dT$$

a dla procesu adiabatycznego mieliśmy $\frac{xr}{T} + c\log T = \mathrm{const}$

$$\int c\log T\,dT = c\,T\log T - cT$$

λ = 606.5 + 0.305 t

100°	637 cal
125°	645
150°	652°

Rozprężanie pary nasyconej (adiabatyczne)

$$\frac{x r}{T} = \frac{x_1 r_1}{T_1} - c \lg \frac{T}{T_1}$$

$$x = \frac{T}{r}\left(\dots \right) = \frac{T}{607 + 0.7 t}\left[\frac{x_1 r_1}{T_1} - c \lg \frac{T}{T_1}\right]$$

Np. para sucha nasycona $x_1 = 1$, $T_1 = 150°$, $r_1 = -$

Z tego wynika następująca kondensacya podczas rozprężania adiabat.

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°
x	1	0.956	0.911	0.866	0.821	0.776
p	3620 = 4.61	1240 = 1.61	760 = 1	280 0.37	92 mm 0.12	23 0.03
v	1. 388	1.88	3.90	9.23	25.7	88.7

Ciśnienia odpowiadające temperaturze z tablic Regnaulta

a objętości (zaniedb. wody) $= \frac{x\sigma}{\sigma_{150}}$

przy tem σ (w pierwszem przybliżeniu według prawa Boyl. Mariotte) $\sigma = \frac{T}{p} \cdot \text{const}$

$$v = x \frac{T}{T_{150}} \frac{p_{150}}{p}$$

a dokładniej: $\sigma = \frac{r}{AT \frac{dp}{dT}}$

z czego się otrzymuje $v = \frac{1}{A\frac{dp}{dT}}\left[\frac{x_1 r_1}{T_1} - c \lg \frac{T}{T_1}\right]$

Gdyby rozprężanie zachodziło według prawa B.M. to byłoby zamiast tego:

v	1	1.93	4.16	10.21	29.7	107.1

więc różnica dosyć znaczna przy większem rozprężeniu

31 : 19
12
.6
353 : 76 = 46
49
34
7 : 19 = 3
57
130
92 : 76 = 12
160
8
23 : 760 = 3
4.65 . 373/423 . 0.911

2 Praca odpowiednia:

$W = A\int p\,dv \qquad v = xs + (1-x)\sigma \qquad s = \frac{r}{AT\frac{dp}{dT}}$

$dv = d(xs)$

$= A\int p\,d(xs) = Apxs - \int xs\frac{dp}{dT}\,dT$

$A\int \frac{rx}{T}\,dT = A\,T\cdot\frac{rx}{T} - A\int T\underbrace{d\left(\frac{rx}{T}\right)}_{-c\,dT}\,dT$

Równanie adiabat:

$T\,d\left(\frac{rx}{T}\right) + c\,dT = 0$

~~$d(rx)$~~ ~~$W = Apxs - Arx$~~

$W = \left(pxs - \frac{rx}{A} - cT\right)\Big|_1^2$

$= x\left[ps - \frac{r}{A}\right] - cT\Big|_1^2 = x_2\left(p_2s_2 - \frac{r_2}{A}\right) - x_1\left(p_1s_1 - \frac{r_1}{A}\right) - c(T_2 - T_1)$

W ten sposób obliczone W (praca wykonana przez 1 kg pary) pod założeniem $x_1 = 1$, $T_1 = 150$

I). praca wykonana przez wytworzenie 1 gr. pary (150°) $= Ps = \frac{p}{T\frac{dp}{dT}}\frac{r}{A}$

$= \frac{3581}{40680} \cdot 500 \cdot 42.10^6$ Erg

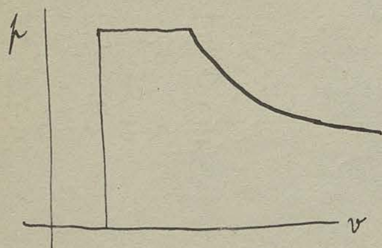
$40680 = 423 \cdot 2{\cdot}065 \left(=\frac{dp}{dT}\right)$

$= \frac{3581 \cdot 500 \cdot 42 \cdot 10^6}{40680 \cdot 1000 \cdot 00 \cdot 980}$ kgmetrów $= \frac{3581 \cdot 210}{4068 \cdot 98} = 18{\cdot}7$ kgm

II). Przy ekspanzyi tej pary

t	150°	125°	100°	75°	50°	25°	
W	0	11·3	23·2	35·9	49·3	63·7	kgmetrów

Teraz możemy obliczyć pracę wykonaną przez 1 gr pary przy ~~zjawisku~~ przemianie kołowej odwracalnej, idealnej, jeśli cylinder adiabatyczny:



I). Wpuszczamy ~~do~~ 1 gr pary przy takiej temp. T_1 [zaniedbujemy objętość wody] tak samo jak gdyby się wytworzyła w cylindrze

$$\varphi_1 = r_1 \qquad W = P_1 s_1$$

II). Rozprężenie adiabat. aż do temp. T_2

$$\varphi_2 = 0 \qquad W = x_2\left(p_2 s_2 - \frac{r_2}{A}\right) - \left(p_1 s_1 - \frac{r_1}{A}\right) - \frac{c}{A}(T_2 - T_1)$$

III Ścieśnienie izotermiczne aż ~~do wszystko się zamieni w wodę~~ do x_3

$$\varphi_3 = -r_2(x_2 - x_3) \qquad W = -p_2(x_2 - x_3)s_2$$

IV. Ogrzanie z T_2 na T_1 [adiabatyczne przez ścieśnienie]

~~$\varphi_4 = c(T_2 - T_1)$ $W = 0$~~

~~Całkowita praca wykonana: $W = \frac{r_1}{A} - \frac{x_2 r_2}{A} - \frac{c}{A}(T_2 - T_1) = \frac{\varphi_1 - \varphi_3 - \varphi_4}{A}$~~

~~Przytem $x_2 r_2 = T_2\left(\frac{r_1}{T_1} - c \lg \frac{T_2}{T_1}\right)$~~

według równania: $x = 0$ bo samo woda bez pary = stan początkowy

$$0 = \frac{x_3 r_2}{T_2} - c \lg \frac{T_1}{T_2} \qquad \text{zatem: } x_3 = \frac{T_2}{r_2} c \lg \frac{T_1}{T_2}$$

E für Dampf
365. 388. ~~x~~ 16 29
~~21.10~~ = 0.065

$$W = -\left(p_2 s_2 - \frac{r_2}{A}\right)x_3 + \frac{c}{A}(T_2 - T_1)$$

Zatem całkowita praca:

$$W = \frac{r_1 - r_2(x_2 - x_3)}{A} = \frac{r_1 - r_2 x_2 + T_2 c \lg \frac{T_1}{T_2}}{A}$$ / uwzględniając

$$r_2 x_2 = \frac{T_2}{T_1} r_1 - T_2 c \lg \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_2}{T_1} r_1 + T_2 c \lg \frac{T_1}{T_2}$$

$$= \frac{r_1\left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)}{A}$$

$$\frac{W}{\varphi_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$ naturalnie!

~~Ale w rzeczywistości inaczej~~

Aby narysować drugą odpowiednio: policzmy punkt $x_3 = \frac{T_2}{r_2} c \lg \frac{T_1}{T_2}$

N.p.

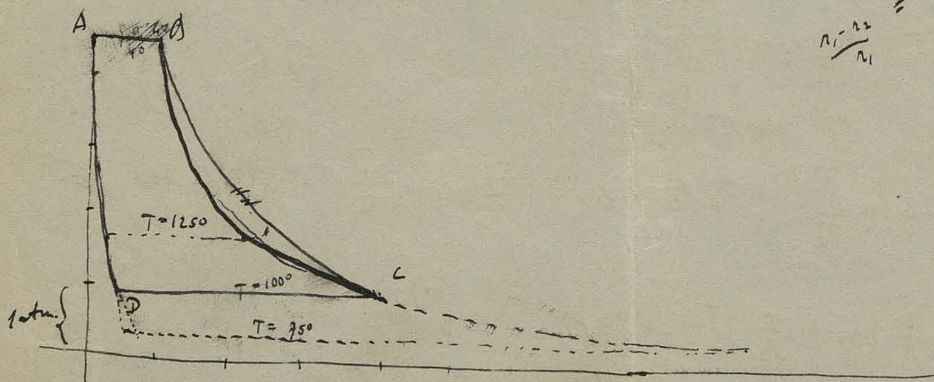
423	6263	13622
373	5717	7372 − 2
	0·0546 . 2·3	2·5717
		1·6711
		− 2·7292
		0·9419 − 2 = 0·087 = x_3 dla 100°

$v_3 = x_3 s_2 = 0·087 \cdot \frac{1660}{388} = 0·37 = $ ca $\frac{1}{10} v_2$

(s_2 = 1660)

708 . 150
354
1062

$\frac{r_1 - r_2}{r_1} = \frac{70·8}{500} . 42.10^7 = 14\%$



Oczywiście w praktyce wykonanie takiego idealnego procesu którego jest niemożliwem 82

Diagram idealny musi przedstawić następujące modyfikacye:

(ewent. przy zatrzymaniu adiabatyczności)

1). Rozprężenie w praktyce (zwykle tylko do 3-4 obszerności) bo rozprężenie takie aż do pary pierwotnej odpowiadającej temper. kondensatora byłoby zupełnie niemożliwe

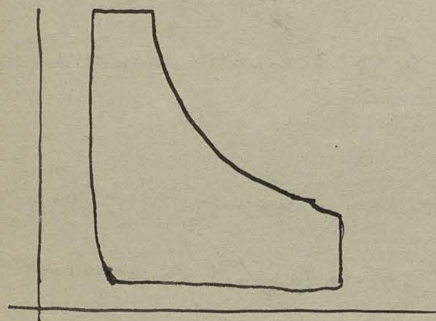
[Gdyby tutaj przy tej temper. (40/100) ekspansya to wykorzystana tyczyła się pracy łączenia z kondensatorem]

2). Nagłe połączenie z kondensatorem zwykle koło ~~50~~ 40-60° czemu odpowiada ciśnienie (Gegendruck, contre pression) cca 0·2 Atm.

[Już przez to połączenie traci się odwracalność]

Więc wypuszcza się prawie całą masę pary i ruch CD odbywa się zupełnie inaczej jak w idealnym procesie Carnota.

3). Tylko mała część pary zostaje skompresyowana przy AD, więc punkt D blisko 0



Idealny cykl Carnota między temper. 150° i 60° co odpowiada 0·2 Atm.

dałby wydajność $\frac{150-60}{423} = \frac{90}{423} = 0·21$

podczas gdy tutaj otrzymalibyśmy pracę:

$$\begin{array}{r} 18·7 \text{ kgm} \\ + 23·2 \quad - \\ \hline 41·9 \\ - 3·2 \\ \hline 38·7 \end{array}$$

(Expansya do 100°)

(przezwyciężenie contrepressi) ↗ $\frac{3·9}{1} \cdot \frac{0·2}{4·65} \cdot 18·7 = 3·2$

38·7 kgm. pro 1 gr pary 150°

$$\frac{38·7 \cdot 10^5 \cdot 980}{500 \cdot 42 \cdot 10^6} = 0·18$$

To jeszcze nie byłoby tak złym rezultatem ale praktyka wiele gorsza bo główne założenie adiabatyczności nie spełnione.

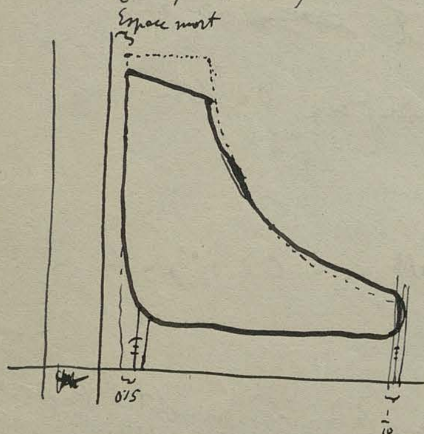
Ściany cylindra wciąż wydawają ciepło na zewnątrz.

n.p. Para zwykle mokra (5%) woda bezużyteczna

~~Przykład podany przez Hirna~~:

1). Ciśnienie początkowe już mniejsze aniżeli w kotle z powodu „duszenia" pary n.p. o 5%

2). Trzeba wiele więcej pary wpuścić niż zużyte potrzebnego by było, bo ściany cylindra zimne (z powodu ~~temp. kondens.~~) i trzeba je ogrzać. Para się kondensuje więc ciśnienie maleje (n.p. aż do 85%) ~~początkowego~~



3). Przy rozprężaniu wreszcie temp. pary spada poniżej temp. ścian właśnie co ogrzanych, więc z wody część znów wyparuje, zatem w dolnej części krzywa będzie powyżej krzywej adiab.

Lecz parowanie nie kondensacja!

część tamtej straconej pracy odzyskuje się zatem, ale stosunkowo mało, w całem znaczna strata wydajności.

To ~~[illegible]~~ skroplenie i parowanie ma taki skutek że krzywa zamiast obłonego kształtu wiele więcej zbliża się do kształtu wielkiej pracy PCh: hyperboli równobocznej i tę zwykle używa się w praktyce do obliczenia.

W ~~[illegible]~~ parowej maszynie zbadanej przez Hirna: 60% pary wpuszczonej skropliło się podczas wpuszczania, a z tego 40% ~~[illegible]~~ zostało zużytych do parowania skroplonej wody, a 60% zupełnie straconych t.j. $\frac{60.60}{100.100}$ = 36% całego ciepła a tylko ~~[illegible]~~ 64% zużytych / z tego niewielka jeszcze część stracona na tarcie etc.

i ogromne straty już poprzednio w kotle

Z tych dat osiągnięcie już wynika że zastosowanie uproszczonej teorii adiabatycznej (według Clausi)

tutaj absolutnie nie ma sensu, i nie można się dziwić praktykującym inżynierom

że nie chcieli się posługiwać formułkami Clausiusa co do rozprężenia adiabatycznego itd.

Hirn wprowadził badania dokładne eksperymentalne kalorymetryczne w praktykę.

Ale w najnowszych czasach zaczęto uwzględniać wymianę ciepła przez ściany cylindra

(za pomocą teorii przewodzenia ciepła Fourierowskiej). Nadal doszedł już do formułek praktycznych,

ale to są już prace zanadto szczegółowe. Tak tutaj jak wszędzie musi teoria

łączyć się z eksperymentem.

Wracając do .. : główna przyczyna strat: kondensacja pary przy wpuszczaniu

do cylindra. Według Watta można to znacznie zmniejszyć otaczając cylinder

płaszczem parowym (Dampfmantel, chemise de vapeur)

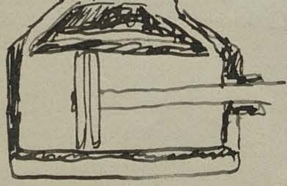
Hirn zbadał maszynę zupełnie podobną do owej poprzednio wspomnianej, ale zaopatrzoną

chemise de vapeur i znalazł jako stratę ciepła już tylko 17% całego ciepła.

Ale coprawda do tego trzeba by dodać ciepło zużyte na ogrzewanie płaszczyka!

Dla małych maszyn to się zwykle nie opłaca, ale od 20 HP począwszy zwykle

daje się płaszczyk parowy



Inny środek: przegrzanie pary, także tym sposobem unika się częściowo kondensacji

pary n.p. Hirn: para nasycona 150° przegrzana do 231°

maszyna dawała 52·6 kgm praktycznie ciepła

$$= \frac{52{\cdot}6 \cdot 10^8}{42 \cdot 10^6 \cdot 1000} = 0{\cdot}125$$

$\frac{106}{22}$ oszczędności tej wynosi mniej niż teoretycznie E dla temp. 231 - 99°

$\frac{134}{504} = 0{\cdot}265$

ale więcej niż ↓ prawie dokładnie teor.

$\frac{150-97}{423} = \frac{53}{423} = 0{\cdot}125$

podczas gdy ta sama maszyna zasilona parą nasyconą 150° dawała ~~tylko~~

41·64 kgm pro 1 kg cal

$$\frac{41{\cdot}6 \cdot 10^8}{42 \cdot 10^6 \cdot 1000} = 0{\cdot}099$$

~~Komplikacja przedmiotów ciepła i przegrzewanie pary~~

~~8000.~~ 10^8 42. 100 / 75. 64. 64. 10^8 ; ~~75.~~ 3 / ~~56~~ .100 (28) ; 225 : 2800 0·080

Straty te pochodzące z wymiany ciepła pary i cylindra ostatecznie przez oszczędności tem mniejsze ~~są~~ 1) czem mniej ~~długo~~ czasu użytkowa każdym razem tj. czem prędzej chodzi maszyna

2). czem mniejsze wahania temp. w cylindrze

Z drugiej strony dla wydajności nas korzystniejsza jak największa różnica temp. pary

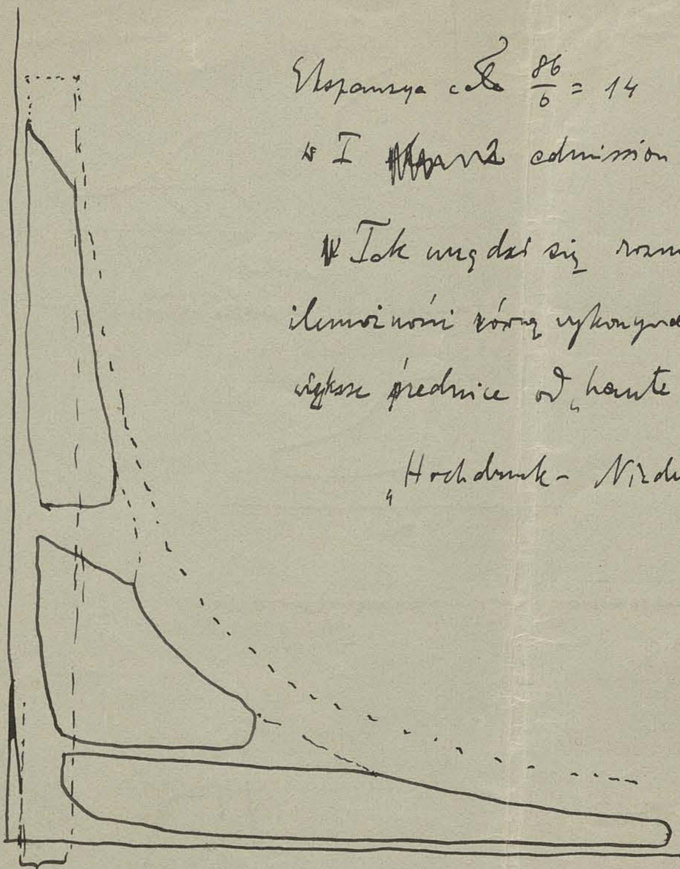
wchodzącej i kondensatora i jak największa ekspansya.

Te względy uzasadniają korzyści konstrukcyi „Compound" (lub Wolff)

~~albo tak~~ albo także z 3 ma cylindrami jak maszyny okrętowe duże

Przykład dostępnym odpowiednim (maszyna 2000 HP. $P_0 = 12$ kg

120 obrotów na minutę) przy czem oszczędności dyspozycji wszystkie mamy wspólną



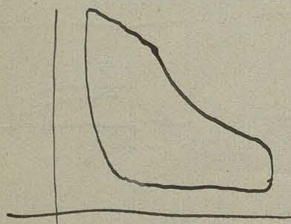
Ekspansya cała $\frac{86}{6} = 14$

w I ~~[illegible]~~ admission $\frac{1}{2}$

w Tak mogą dać się rozmiary ażeby każdy cylinder ilemożności równą wykonywał pracę, więc „basse pression" większe średnice od „haute pression"

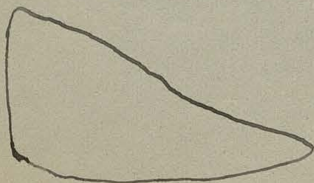
„Hochdruck- Niederdruck Cylinder"

Wz- diagram normalny:



Różne błędy w konstrukcyi maszyn wskazane przez diagramy

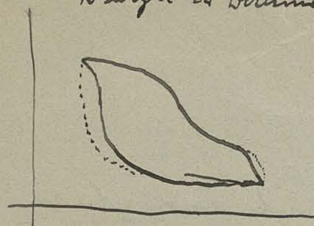
N. p. ~~[illegible]~~ przewody pary niedostatecznego albo wentyle za powoli funkcyonujące

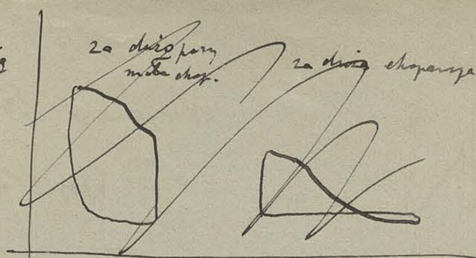


Stopniowe obniżanie bez różnicy dróg tłoka

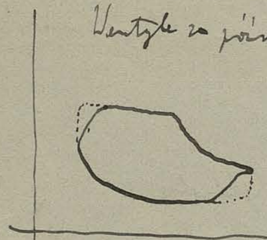
Także przy końcu pary nie wypływa natychmiastowo

Wentyle za wcześnie się otwierają i zamykają

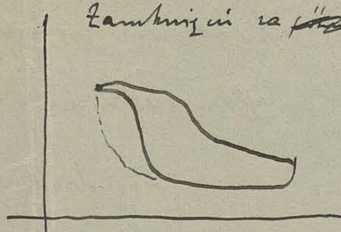




Wentyle za późno



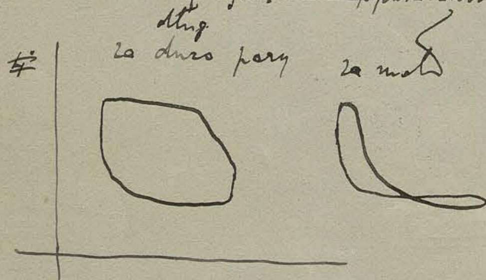
Zamknięcie za ~~późno~~ powrotne wcześnie

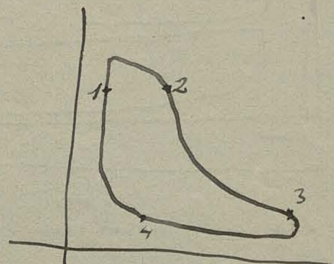


~~Sterowanie: przyrząd do wpuszczania i wypuszczania pary~~

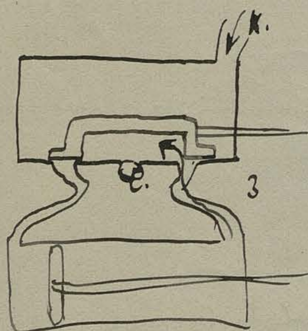
dług

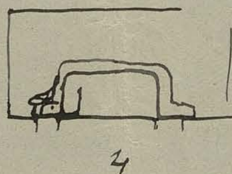
4. za dużo pary   za mało

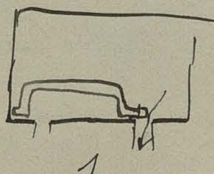


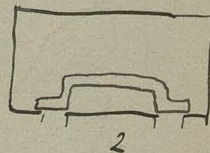


II. Zasówki



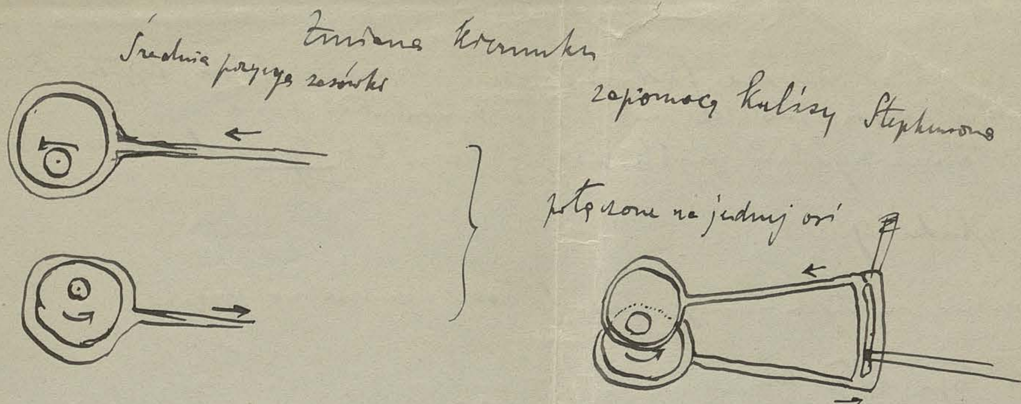






prowadzone

za pomocą ekscentru



To także o tyle ważny przyrząd że można za pomocą przesunięcia punktu – zmienić obszerność ruchów zasówki.

Np. w środkowym punkcie wogóle ruch byłby = 0

więc można zmienić czas podczas którego zasówka jest otwarta, więc ilość dopuszczanej pary, a to oczywiście ważne jeżeli się chce żeby maszyna szybciej lub powolniej ~~[illegible]~~ szła. [Bo inaczej musiałaby chyba wypuszczać parę więc strata, lub też dusić parę przy czem znów strata ciśnienia]

To jednak o tyle niedogodne że zmienia się tym sposobem równocześnie wszystkie 4 punkty.

Więc wymyślono rozmaite systemy sterowania z eks Ekspansionssteuerung, przy których stopień ~~Ek~~ wpuszczania pary sam można zmieniać. (Dwie zasówki jedna na drugiej etc.)

Najdoskonalsze sterowanie takie przy którym stopień wpuszczania pary sam się reguluje za pomocą regulatora. i teraz przy wszystkich lepszych maszynach [illegible]

Corliss amerykanin 1849 sterowanie precyzyjne

Podrobnych konstrukcyi mnóstwo, wentyle lub kurki, także zasówki } stopień ekspansji zmienny, zależny od regulatora

Ogólne warunki: oszczędne funkcyonowanie, taniość, stałość, szybkość etc.

Dawniejsze maszyny: balancier, mało używane, bo niezbędna konstrukcya

~~At~~ Pod ostatnim względem wszystkie maszyny leżące lub stojące ale tak że koło na dole, cylinder u góry.

Wstrząśnienia nie tylko nieprzyjemne ale także niszczące maszynę.

Rozmaite typy według celu

Pod pewnym względem ostatecznościami: maszyny okrętowe i lokomotywy

D. lokomot. bardzo solidne, proste

zwykle: zasówki przyrządzisze. Kulisa Stephensona

Para wysokiej ciśnienia 8–15 atm., ale wypuszcza się bez kondensat. 1'5–2 atm.

dla oszczędności miejsca i zmniejszenia wagi. Dlatego też bez płaszcza parowego etc.

Dopiero w ostatnich czasach także Compound (4 cylindry) oszczędność do 25%)

pociąg ekspresowy

N.p. 10 wagonów à 12 t
+ Tender 28
+ loko 42
} = 190 t

opór pro 1 t: $w = 2{\cdot}4 + 0{\cdot}001\,V^2$ $\quad V = 90\ \frac{km}{h}$

$= 2000$ kg

zatem $\frac{2000 \cdot 90 \cdot 60 \cdot 60}{75 \cdot 1000} = 667$ HP

$\frac{2000 \cdot 90.000}{60 \cdot 60 \cdot 425} = \frac{18 \cdot 10^5}{36 \cdot 425} = \frac{5 \cdot 10^4}{425}$
$= 100$ WP

Maszyny okrętowe

Zużytkowanie paliwa w maszynach parowych:

Kocioł	1·0 0·6	100% 60	40%
Wydajność idealnego cyklu Carnota	0·27	60.0·27 = 16·2	43·80
Niedoskonałości cyklu	0·60	9·72	6·48
Tarcie etc.	0·77	7·50	2·22
	0·075	7·5%	92·5%

$\frac{T_1 - T_2}{T_1} = 0{\cdot}27$

$1 - \frac{T_2}{T_1} = 0{\cdot}27$

$\frac{T_2}{T_1} = 0{\cdot}73$

$T_1 = \frac{320}{0{\cdot}73} = 440$; 170°

170°
−45°

$\frac{1\ kg}{HP\ godz.}$

Więc olbrzymia strata, głównie polega na małej różnicy temp. zużytkowania

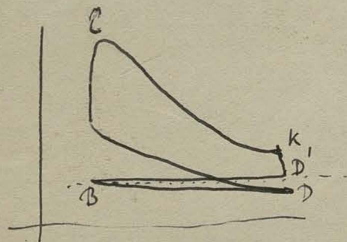
Teoretycznie więcej doskonalsze motory gazowe

Np. Otto 1934° − 935°
273   273
2207   1208   idealny cykl daje 45%

≟ 23 atm.

ale niedoskonałości cyklu są znaczne, tak że ostateczna wydajność 17·5%

Opis motoru Otto 1877   Lenoir 16-1880   Diesel 1897



BD wessanie gazu (p<1 atm)

D'B wypróżnienie (p>1 atm)

K początek wyprężania (2 atm)

35 Atm

35%

Kosztuje się jednak nie więcej równe rachunek użytkowania gazu

1 HP = 740 Watt

1 HP   5 kg

Małe motory 5-10 HP   pro HP-godzina : 3 - 3'5 kg węgla   36 | jeśli 3000 godzin [illegible] 17'5

50 Corliss   nie kondens.   2'2   } 1 HP-h [illegible] 10 h.

z kondens.   1'7

~~50 Compound — [illegible]~~

100 ~~[illegible]~~ Corliss   1'5   7 h.

500 Compound   1'0   5 h

[illegible] 1 kg = 8000 kg cal ~~[illegible] = 8000 [illegible] 10^6~~

$= 8000 \cdot 425$ kgm. $= 60 \cdot 60 \cdot \frac{8000 \cdot 425}{3600} \frac{kgm}{sec}$

$\frac{80 \cdot 425}{36} \frac{kgm}{sec} = \frac{80 \cdot 425}{36 \cdot 75} HP = \frac{8 \cdot 42'5 \cdot 4}{36 \cdot 3} = \frac{8 \cdot 42'5}{27} =$

3400 : 27 = 12'6
70
16

$1 HP = \frac{1}{12 \cdot 6} \frac{kg}{godz.}$ więc w najlepszych maszynach potrzeba 12'6 razy tylko węgla spalonego

t. j. że wydajność praktyczna : 0'08 = 8%

~~z tego przy paleniu w kotłach oca 75%~~

~~0'11 = wydajność maszyny samej~~

tonna: 20 K. = 1000 kg

1 kg = ~~[illegible]~~ 2 h

87

NH_3 Partial:

−10°	2·82
0°	4·19
10	6·02
20	8·40
30	11·44

1 gr H_2O absorbuje: 760 mm

0°	0·875 g
10°	0·679
20°	0·526
30°	0·403
50°	0·229

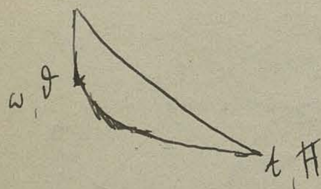
$NH_3 aq - NH_3 = ~~25~~.239$

$\lambda = -\frac{300}{42.10^6} \cdot 10^6 \cdot \frac{29}{0·0013}$

$= -\frac{~~60~~.29}{~~48~~\ ~~1·3~~\ \ ~~7~~\ 9·1} \cdot 10^5 = 3.10^4$

$\frac{d\Pi}{dt} = 0·018 \cdot 1000$

$\frac{~~120~~.50}{~~6000~~}$



$\frac{\theta}{t} = \left(\frac{\omega}{\Pi}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$

$\frac{\omega}{\Pi} = \frac{5}{1}$

$t = 288° = 273° + 15°$

$\theta = 288\left(\frac{5}{1}\right)^{0·23} = 420°$

$- 273$

$147°$

c_v

	H_2O	CO_2	N
1500°	0·59	0·29	0·20
2000°	0·677	0·308	0·215

$\gamma = 1·2$

1 kg gazu = 2115 kal. + 6 razy tyle litrów pow.

= H_2O : 2·2 kg

CO_2 2·09

N 42·59

$t[\ldots 4·84] = \overbrace{9989}^{cal}$

$t = 2064°$

pow. = 10 gas

podczas fal $t = 1514°$

$p = 6$ atm 5

C $\frac{c}{2}$

Turbiny parowe

10–12 Atm. $v = 1000 \frac{m}{sec}$

$u = 300-400$

R Laval = 50 cm $n = 15000 - 20000 \frac{}{min}$

Petrie Phys. Z. 5 p. 7[illegible] (1904)

koło zębate

Curtis Geschw. Abstufung

Druck-Abstufung

Rateau, Zölly, Parsons

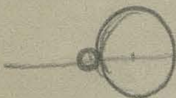
↓

70–100

$n = \frac{500}{min}$

do 5000 H.P.

Uderzenie sprężyste o dużą kulę nadaje jej ~~[illegible]~~ maksymalną część energii wtedy jeżeli prędkość kuli małej uderzającej = ½ C



$$mc + MC = mc' + MC' \qquad m(c-c') = M(C'-C)$$

$$m\frac{c^2}{2} + M\frac{C^2}{2} = m\frac{c'^2}{2} + MC'^2 \qquad m(c^2-c'^2) = M(C'^2-C^2)$$

$$c+c' = C+C'$$

~~$m(c-c') = M$~~

$$M(C'-C) = m(c - C - C')$$

$$C' = \frac{2mc + (M-m)C}{M+m} = C$$

$$c' = \frac{2MC + (m-M)c}{M+m}$$ dla małych m

$$= 2C - c = 0 \text{ jeżeli } C = \frac{c}{2}$$

88

α składników

β faz

p T

woda = woda$_c$ + woda$_f$

alk. = alk$_c$ + alk$_f$

$$M_1 = M_1' + M_1'' + \ldots \quad M_1^\beta$$
$$M_2 = M_2' + M_2'' + \quad M_2^\beta$$
$$M_\alpha = M_\alpha' + M_\alpha'' \ldots \quad M_\alpha^\beta$$

$$\Phi = \Phi' + \Phi'' + \ldots \quad \Phi^\beta$$

$$\delta\Phi = 0 = \delta\Phi' + \delta\Phi'' + \ldots \quad \delta\Phi^\beta$$
(p, t = const)

~~[illegible] $\Phi = \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} M_1' + \ldots$ pochodne nie zależą od~~

$$\delta\Phi' = \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\delta M_2' + \ldots \quad \frac{\partial\Phi'}{\partial M_\alpha'}\delta M_\alpha'$$

$$\therefore \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi'}{\partial M_2'}\delta M_2' + \ldots \quad \frac{\partial\Phi'}{\partial M_\alpha'}\delta M_\alpha' + \\ + \frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''}\delta M_1'' \quad \ldots \quad \frac{\partial\Phi''}{\partial M_\alpha''}\delta M_\alpha'' \\ + \\ \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial M_1^\beta}\delta M_1^\beta + \ldots \quad \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial M_\alpha^\beta}\delta M_\alpha^\beta = 0 \end{array} \right.$$

$$\left. \begin{array}{l} 0 = \delta M_1' + \ldots \quad \delta M_1^\beta \\ \vdots \\ 0 = \delta M_\alpha' + \ldots \quad \delta M_\alpha^\beta \end{array} \right\}$$

pochodne nie zależą od masy każdej fazy bo powiększając w stosunku (1+ε) zmieniamy od tak samo licznik i mianownik

$$\left. \begin{array}{l} \frac{\partial\Phi'}{\partial M_1'} = \frac{\partial\Phi''}{\partial M_1''} = \ldots \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial M_1^\beta} \\ \vdots \\ \frac{\partial\Phi'}{\partial M_\alpha'} = \frac{\partial\Phi''}{\partial M_\alpha''} \quad \frac{\partial\Phi^\beta}{\partial M_\alpha^\beta} \end{array} \right\} \alpha(\beta-1)$$

|| równania zachodzące nie zależą od ~~ilości faz~~, tylko od wewnętrznego stanu faz ale nie od masy każdej fazy

Stan określony przez zależy od ~~[illegible]~~ $\alpha\beta$ mas M_i^k i od p, T

---

wewnętrzne zmienne : ~~[illegible]~~ stosunki mas w każdej fazie $\beta(\alpha-1)$

+ ~~[illegible]~~ 2 // (p, T)

zewnętrzne bezwzględne masy faz } $M_k = \beta$

~~[illegible]~~ zatem $[\beta(\alpha-1)+2]$ zmiennych określonych przez $\alpha(\beta-1)$ równań

pozostaje zatem $\alpha\beta - \beta + 2 - \alpha\beta + \alpha = -\beta + \alpha + 2$ dowolnych wewnętrznych zmiennych

$W = $ ~~[illegible]~~ $F + 2$

$$\Phi = U - TS + Ap\,v$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T\frac{\partial S}{\partial p} + Av - Ap\frac{\partial v}{\partial p} = Av$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - S - T\frac{\partial S}{\partial T} + \text{[illegible]} + A\frac{\partial v}{\partial T}p$$

$$\frac{\partial(\phi - \phi_2)}{\partial T} = \frac{S_2 - S}{\text{[illegible]}} = \frac{r}{T}$$

Gibbs 1876

Jednorodna mieszanina z k substancyi w temp. θ, ciśn. p

co możemy zmierzyć?
~~zmieniać możemy~~ się: masy M_a M_b — M_k składników

objętość całą v

ilość ciepła $\delta Q = \theta dS$

więc stan zupełnie określony przez podanie wartości $(S, v, M_a\ M_b - - M_k)$

zatem $U = fc.\ (S, v \ldots)$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial v} dv + \frac{\partial U}{\partial M_a} dM_a + \text{———} \frac{\partial U}{\partial M_k} dM_k$$

Jakie znaczenie współczynników?

Dobierzmy $dM = 0$ $\qquad dU + A_p dv = \theta dS$

$$dU = \frac{\partial U}{\partial S} dS + \frac{\partial U}{\partial v} dv \quad \text{co musi być równe} \quad \theta dS - A_p dv$$

więc

$$dU = \theta dS - A_p dv + \sum \frac{\partial U}{\partial M_k} dM_k$$

μ_k nazywamy to potencyałem chemicznym substancyi

Aby był system jednorodny więc jeśli $M_a\ M_b - - M_k$ V S wszystkie powiększymy w stos. $1 : 1+\varepsilon$

to musi tak samo U — $(1+\varepsilon)$

$dU = U d\varepsilon \qquad dV = V d\varepsilon$ ——

$$U = \theta S - A_p V + \sum M_k \mu_k$$

$$\Phi = \sum M_k \mu_k$$

μ zależą od składu procentowego ale nie od ilości

---

więc znając U: można obliczyć $p\ \theta$ ~~μ~~ $\mu, \mu \ldots \mu_k$ jako $fc\ (S, V, M_1 - - M_k)$

albo też przeciwnie S, v, M_1 —— $M_k = fc\ (p\ \theta\ \mu_1 \ldots \mu_k)$

oprócz tego $\sum M_k = \text{const.}$ więc

$F(p, \theta\ \mu \ldots) = 0 \qquad P = \text{Funk}(T\ \mu - - \mu_k)$

→ dla jednorodnej substancyi przyjmuję $\Phi = f(p, \theta)$

System złożony z kilku faz $\quad \Phi = \sum \sum M_k \mu_k$

Przy zmianie gdy jeden składnik$_k$ przechodzi z jednej fazy do drugiej / nie zmieniając V S

$$\delta \Phi = (\mu_{1k} - \mu_{2k}) \, dM \quad \text{w razie równowagi} = 0$$

więc $\mu_{1k} = \mu_{k2}$.

a więc ogólnie że dla każdej substancji jednakowe we wszystkich fazach

---

więc zmienne ~~dowolne~~ będą:

potencjały ~~[illegible]~~ składników .... k

p, θ 2

$k+2$

---

równań tyle ile faz : f

stopni swobody : $k+2-f = w$

$w=0$ inwariant

$=1$ uniwariant

$=2$ biwariant

gaz idealny $\quad dS = \int \frac{c_v d\theta + A p \, dv}{\theta} \quad p = \frac{R\theta}{v}$

$\Phi = c_v \theta - c_v \theta \lg \theta - AR\theta \lg v + AR\theta \quad = c_v \lg \theta + AR \lg v$

Można by istotnie sobie wyobrazić że to pochodzi stąd iż ~~[illegible]~~ iony + i − w ciasny większy K na tym stosunku mniej się przyciągają zatem łatwiej dysocyację K ?

Różnica siły dysoc. wyjaśnia się ~~[illegible]~~ naocznie w nast. doświadczeniu:

eozyny trochę zalać mieszaniną eteru i alk. i filtr. — bezbarwny filtrat choć zawierający ślady eozyny. Gdy się doleje trochę wody to zafarbuje się czerwono.

wogóle wszystkie silnie ubarwione są iony.

Także chemiczna działalność głównie zależna od ionizacyi.

N.p. HCl trochę się rozpuszcza w $CHCl_3$ — wtedy wcale nie działa na proszek marmuru — ale gdy się doleje wody zaczyna się wydzielanie CO_2

Cu i S łączą się dopiero przy grzaniu, podczas gdy

H_2S i $CuSO_4$ w roztworze wodnym zaraz się łączą etc.

Reagencya chemiczne ~~[illegible]~~ ~~rozpuszczalnie jest że Ag~~

$AgNO_3$ jest reagens na Cl ale tylko na ion $\bar{Cl}$ powstający przy dys. HCl etc.

podczas gdy np. w $\overset{+}{K}\overline{ClO_3}$ $\overline{CCl_3COO}\overset{+}{H}$ Cl nie wstępuje wskazanej przez tę reakcyi.

~~Z drugiej str.~~ Tak się rozwinęła teorya dys. el. mianowicie w Niemczech (Nernst Ostwald i Holandyi etc. choć trzeba przyznać że ma także jeszcze przeciwników (zwłaszcza w Anglii) i że są jeszcze niektóre punkty niejasne.

N.p. w teoryi ciśnienia osm. etc. ~~[illegible]~~ liczą się iony także drobiny podczas gdy one się różnią od drobin neutralnych ~~[illegible]~~ ładunkiem elektr. Czy on nic sprawia różnicy żadnej ?

~~Prąd~~ Mówiliśmy dotąd o przewodzeniu prądu przez przewodniki elektrolityczne

[cechą: transport materyi, powiększenie przewodn. przy ogrzaniu]

Podobne takie przewodzenie przez sole ~~...~~ tlenki etc. np. MgO ($NaCl$) (Lampka Nernsta)

Szkło (elektroliza! Warburg SiO_2 wydzielone przy anodzie)

Inne zupełnie przewodzenie metalowe (przewodn. zmniejsza się przy ~~...~~ wzroście temp.).

Tutaj konstatowano szczególne zjawiska termoelektryczności

Bi −
0° 100°
Cu +

Seebeck 1823
ogrzany + metal do którego idzie prąd przez ogrzane miejsce

Peltier zjawisko odwrotne, termiczne

Clausius i Thomson teoretycznie zbadali to na podstawie odwracalności zjawiska

Dośw. siła elektrom. przy małej różnicy temp.

$$E = ~~...~~ \alpha(T_1 - T_2) \qquad \alpha = f(T_1, T_2)$$

Po przejściu ilości M: $EM = \alpha(T_1 - T_2)M = \frac{Q_1 - Q_2}{A}$

Jeśli więc zjawisko ograniczone do tych dwóch punktów i jeśli odwracalne, zaniedbując ciepło Joule'a etc.:

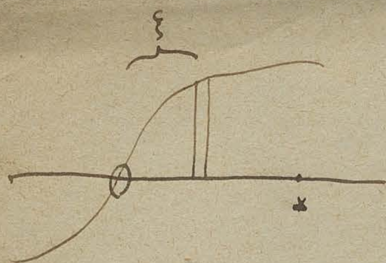
$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad \therefore \quad Q_1 = A\alpha M T_1$$

$$Q_2 = A\alpha M T_2$$

Ponieważ Q_1 musi być niezależne od T_2 ~~...~~ bo musi tak samo nastąpić jeśli wziąć inne źródło prądu, to α = tylko $f(T_1)$ a również prawem $\alpha = f(T_2)$ więc wogóle $\alpha = const.$

Zatem jeśli tylko dwa źródła to siła elektromot. zawsze prop. różnicy temp.

To jednak nie sprawdza się



$$\theta = \sum \Phi(\xi)\, \Delta\xi \cdot \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2 t}}$$

$$= \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\xi)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4a^2 t}} d\xi$$

$\xi - x = 2\beta a \sqrt{t}$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x + 2\beta a\sqrt{t})\, e^{-\beta^2} d\beta$$

$$\theta = -\int \Phi(\xi) \left.\frac{\partial \varphi}{\partial x}\right|_{x=\xi} dx$$

$$\theta = \sum \Phi(t) \left[\varphi\, x(t - t_i) - \varphi(x(t - t_{i+1}))\right]$$

$$= \int \Phi(\vartheta) \frac{\partial \varphi}{\partial t}(t - \vartheta)\, d\vartheta$$

$$= \frac{x}{2a\sqrt{\pi}} \int_0^t \Phi(\vartheta)\, e^{\frac{-x^2}{4a^2(t-\vartheta)}} (t-\vartheta)^{-3/2} d\vartheta$$

$$t - \vartheta = \frac{x^2}{4a^2\alpha^2}$$

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} \varphi\left(t - \frac{x^2}{4a^2\alpha^2}\right) e^{-\alpha^2} d\alpha$$

więc $\varphi = \cos nt$

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \cos nt \int_0^\infty e^{-\alpha^2} \cos\frac{n x^2}{4a^2\alpha^2}\, d\alpha + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sin nt \int_0^\infty e^{-\alpha^2} \sin\frac{n x^2}{4a^2\alpha^2}\, d\alpha$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty e^{-\alpha^2} \cos\frac{p^2}{2\alpha^2}\, d\alpha = e^{-p} \cos p$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-z^2}\,dz = 1$$

$$z = \alpha - \frac{q}{\alpha}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-\alpha^2 - \frac{q^2}{\alpha^2}}\,d\alpha = e^{-2q}$$

$\xi = x + 2\beta a\sqrt{t}$

$\beta = \frac{\alpha - x}{2a\sqrt{t}} \qquad d\beta = \frac{d\alpha}{2a\sqrt{t}} \qquad \alpha = x + (x - \xi)$

$$\frac{1}{2a\sqrt{t}}\left[\int_{\alpha=x}^{0} e^{-\left(\frac{\alpha-x}{2a\sqrt{t}}\right)^2} d\alpha - \int_{\alpha=x}^{\alpha=\xi}\right] = \frac{1}{2a\sqrt{t}}\int_0^{\xi} e^{-\left(\frac{\alpha-x}{2a\sqrt{t}}\right)^2} d\alpha$$

$$\theta = \frac{c \;(\Phi(\xi))}{a\sqrt{\pi t}}\int_0^{\xi} e^{-\left(\frac{\alpha-x}{2a\sqrt{t}}\right)^2} d\alpha$$

$$\Theta = \frac{1}{a\sqrt{\pi t}}\int_0^{\infty} \Phi(\xi)\, e^{-\left(\frac{\alpha-x}{2a\sqrt{t}}\right)^2} d\alpha$$

$\Phi(\alpha) = \cos(\alpha x)$

$$\theta = \cos\alpha x \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \cos(2\beta a\sqrt{t})\, e^{-\beta^2} d\beta}_{} + \sin\alpha x \int_{-\infty}^{+\infty} \sin(2\beta a\sqrt{t})\, e^{-\beta^2} d\beta$$

$$= +\frac{1}{a\sqrt{t}}\int \beta \sin(2\beta a\sqrt{t})\, e^{-\beta^2} d\beta =$$

$J(\gamma) = -\frac{2}{\gamma}\frac{\partial J}{\partial \gamma}$

$\frac{dJ}{J} = -\gamma\frac{d\gamma}{2}$

$\lg J = -\frac{\gamma^2}{4} + c$

$J = A e^{-\frac{\gamma^2}{4}}$

$\gamma = 0 \;|\; J = \sqrt{\pi} \;|.\; A = \sqrt{\pi}$

$J = \sqrt{\pi}\, e^{-a^2 t}$

$$\boxed{\theta = \sqrt{\pi}\, e^{-a^2\alpha^2 t} \cos\alpha x}$$

z tego wzoru na odwrót to ogólnego rozwiązania za pomocą całek Fouriera

to samo złożymy by podstawić: $\theta = e^{i\alpha x + \beta t}$ $\beta = -a^2\alpha^2$

~~$A n_1^2$~~

$$-A n_1^2 = -a^2 A + 4B n_2$$

$$-B n_2^2 = -a^2 B - 2b A n_1$$

$$\frac{A}{B} = \frac{2b n_2}{a^2 - n_1^2} = \frac{n_2^2 - a^2}{2b n_1}$$

$$4b^2 n_1 n_2 = .$$

$$a^2 - n_1^2 = 2b n_2$$

$$a^2 - n_2^2 = 2b n_1$$

$$n_2^2 - n_1^2 = 2b(n_2 - n_1)$$

$$n_2 + n_1 = 2b$$

$$2a^2 - (n_1^2 + n_2^2) = 4b^2$$

$$n_1^2 + n_2^2 = 2a^2 - 4b^2$$

$$n_2 = 4b^2 - 4b n_1 - n_1^2$$

~~$a^2 - n_1^2$~~ $a^2 - \left(\frac{a^2 - n_2^2}{2b}\right)^2 = 2b n_2$

$$4a^2 b^2 - a^4 + 2a^2 n_2^2 - n_2^4 = 4b^3 n_2$$

$$a^2 - \left(\sqrt{a^2+b^2} - b\right)^2 = 2b\left[\sqrt{a^2+b^2} + b\right]$$

~~a^2~~ $a^2 - b^2 - b^2 + 2b\sqrt{a^2+b^2}$

$$c - \frac{2c}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\infty} \quad = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} -$$

$x^2 = t z^2$

$\theta = f\left(\frac{x^2}{t}\right) = z^2$

$2z \frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{x^2}{t^2} = -\frac{z^2}{t}$

$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{z}{t}$

$x = t\, 2 \frac{\partial z}{\partial x}$

$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{x}{tz} = \frac{z}{x} = \frac{1}{\sqrt{t}}$

$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{d\theta}{dz}\frac{\partial z}{\partial t}$

$= -\frac{z}{2t}\frac{d\theta}{dz}$

$\frac{\partial \theta}{\partial x} = \frac{d\theta}{dz}\frac{\partial z}{\partial x}$

$= \frac{d\theta}{dz}\frac{1}{\sqrt{t}}$

$z = \frac{x}{\sqrt{t}}$

$\frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} = \frac{1}{\sqrt{t}}\frac{d}{dx}\left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)$

$= \frac{1}{t}\frac{d^2\theta}{dz^2}$

$-\frac{z}{2}\frac{d\theta}{dz} = a^2 \frac{d^2\theta}{dz^2}$

Stadler: Granit $k = 0.008$

$c = 0.19$

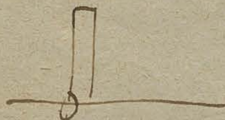
$\rho = 2.6$

$a^2 = \frac{k}{\rho c} = 0.018$

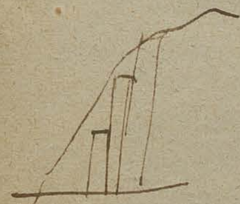
$\frac{\frac{d^2\theta}{dz^2}}{\frac{d\theta}{dz}} = -\frac{z}{2}$

$\log \frac{d\theta}{dz} = -z^2 + c$

$\frac{d\theta}{dz} = A e^{-z^2}$

$\theta = A \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-z^2} dz =$

$\theta = \frac{2c}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\beta^2} d\beta - \int_0^{\frac{x-\xi}{2a\sqrt{t}}} e^{-\beta^2} d\beta = \frac{2c}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x-\xi}{2a\sqrt{t}}}^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\beta^2} d\beta$

$= 2$



$= 2$

x

35

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \overset{a^2}{\frac{k}{\rho c}} \frac{\partial^2 \theta}{\partial x^2} - \overset{\beta^2}{\left(\frac{h}{\rho' c} \frac{u}{S}\right)} (\vartheta - \vartheta_0)$$

$$(\theta - \theta_0) = v\, e^{-\beta^2 t}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} - \beta^2 v = a^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - \beta^2 v$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = 0 \qquad \vartheta = A\, e^{-\sqrt{\frac{h}{k}\frac{u}{s}}\, x} + B\, e^{\sqrt{\cdots}\, x}$$

Bist ~~6 6 6 6~~

$\theta =$ $\qquad \frac{x}{x'} = \sqrt{\frac{k}{k'}}$

Ingenhous

Work

Despretz 1842 lektur

Wiedemann Franz 1853 ogniva termoelektr, omebunc v prázn

Ag	100	100
Cu	74	73
Au	53	58
Zn	19	23
Fe	11·6	11
Pb	8·1	
Bi	1·8	1·9

Tok samo elect.

Forbes bezvýsledně

Lorenz 1881

$\cdot h \vartheta (1 + \gamma \vartheta^{1/4})$

$$\frac{1}{\sqrt{t}}\; e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4a^2t}}$$

$$u = \frac{1}{2a\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\alpha)\, e^{-\frac{(\alpha-x)^2}{4a^2t}}\, d\alpha$$

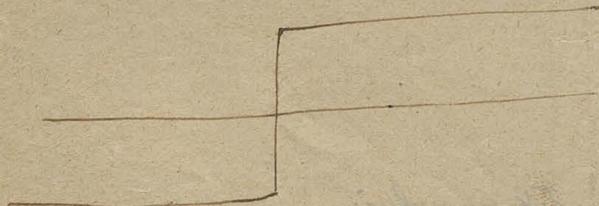
$$\alpha = x + 2\beta a\sqrt{t}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(x + 2\beta a\sqrt{t})\, e^{-\beta^2}\, d\beta$$

$$\frac{\partial\theta}{\partial t} = a^2 \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} \qquad \frac{e^{-\frac{x^2}{4a^2t}}}{\sqrt{t}}$$

$$-\frac{1}{2}\frac{1}{\sqrt{t^3}} + \frac{x^2}{4a^2t^2\sqrt{t}} \quad \Bigg\| \quad \frac{1}{\sqrt{t}}\,\frac{-2x}{4a^2t}\, e^{\cdots}$$

$$-\frac{1}{\sqrt{t}\;2a^2t} + \frac{x^2}{4a^2t^2\sqrt{t}}$$



$$\int_{-\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} - \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\infty} = \frac{C}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2a\sqrt{t}}}^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\beta^2}\, d\beta \qquad \theta = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x} e^{-\beta^2}\, d\beta$$

$$\theta = \frac{2c}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2a\sqrt{t}}} e^{-\beta^2}\, d\beta$$

96

$\frac{k}{\rho c} = 0{\cdot}007$

$\rho = 2{\cdot}66$

$c = 0{\cdot}20$

$k = 0{\cdot}00304$

~~Neumann~~ 1862

Angström 1861

$e^{-\kappa^2 a^2 t} \sin \kappa x$

$$u = C\, e^{-x\sqrt{\frac{n}{2a^2}}} \sin\left(nt - x\sqrt{\frac{n}{2a^2}}\right)$$

97

$J = k\frac{\partial c}{\partial x}$

$= \omega \frac{k}{\;} \frac{\partial n}{\partial x}$

$= \frac{\omega k}{HT} F$

$F = \frac{\partial \pi}{\partial x}$ $\pi = n\,HT$

$= HT \frac{\partial n}{\partial x}$

$p = c\,p_0$

$\leftarrow -\frac{1}{c}\frac{\partial p}{\partial x}$

$= -\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x}\,p_0$

$J = -\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x}\,p_0 \Big/ F$

F siła poruszająca 1 gram

$J = k\,\frac{\partial p}{\partial x}$

$k = \frac{p_0}{F}$

$F = \frac{p_0}{k}$

siła na 1 gr.

$\frac{p_0}{\rho_0} = RT$

$\frac{p_0}{2 \cdot 3} = \frac{10^6}{0 \cdot 0013}$

$p_0 = \frac{2 \cdot 3}{0 \cdot 0013} \cdot 10^6 = 18 \cdot 10^3$ Atm

$F = \frac{1 \cdot 8 \cdot 10^3}{0 \cdot 000012}$ Atm $= 1 \cdot 8 \cdot 10^8$ Atm.

Kula $F = 6\pi\mu a\,u$

$\mu = 0 \cdot 0178$

$F = 6\pi\,n\,\mu\,a$

$\frac{4 n a^3}{3\pi} = 1$ $n = \frac{3\pi}{4a^3}$

$= \frac{9\pi^2}{2a^2}\mu = 1 \cdot 8 \cdot 10^{14}$

$a = \sqrt{\frac{45 \cdot 0 \cdot 0178}{1 \cdot 8 \cdot 10^{14}}}$

$= \sqrt{\frac{1}{2} \cdot 10^{-14}} = \frac{1}{1 \cdot 4}\,10^{-7}$ cm

$n = \frac{3\pi}{4}\,\frac{10^{21}}{\sqrt{8}}$

$\mp 10^{21}$

$\sqrt{3 \cdot 10^{19}}$

Gazy: $\frac{\partial \nu}{\partial t} = k \frac{\partial \nu}{}$ ~~~~
Rozmieszanie atmosfery

~~[illegible]~~ kinet. teorya dyfuzyi Maxwell

dyfuzya masy
momentu
energii
elektryczności elektrony!

| wszystko zjawiska nieodwracalne!

prawo relaksacyi

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{x}{T}$$ Natanson

rola bezwładności w przewodnictwie ciepła, przewodn. elektrolitycznem!

Stan równowagi : ~~$\alpha (P-\xi)(\varphi-\xi) = P_1 + \xi)(\varphi_1+\xi)\beta$~~

$$\alpha (P-\xi)^2 = \beta \xi^2$$

$$\beta = \alpha \left(\frac{P-\xi}{\xi}\right)^2$$

$$\frac{dx}{(P-x)^2 - \left(\frac{P-\xi}{\xi} x\right)^2} = \alpha dt = \frac{\frac{dx}{x^2}}{\left(\frac{P-x}{x}\right)^2 - \left(\frac{P-\xi}{\xi}\right)^2}$$

$$\frac{d\left(\frac{P}{x}-1\right)}{\left(\frac{P}{x}-1\right)^2 - \left(\frac{P}{\xi}-1\right)^2} = -P\alpha dt$$

$$\int \frac{dy}{y^2 - y_0^2} = -dt \cdot P\alpha$$ | dla małych wychyleń $\frac{dy}{dt} = (y-y_0)(y+y_0)$

$$-\frac{1}{y+1} + \frac{1}{y-1}$$

$$\int \frac{d\left(\frac{y}{y_0}\right)}{\left(\frac{y}{y_0}\right)^2 - 1} = -P\alpha y_0 t = \frac{1}{2} \lg \left\{ \frac{\frac{y}{y_0}-1}{\frac{y}{y_0}+1} \right\} = \lg \left\{ \frac{y-y_0}{y+y_0} \right\}$$

Berthelot Saint Gilles

CH_3COOH	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O	ξ obs.	cal.
1	1	0	0	0·665	0·667
1	2	0	0	0·828	0·845
1	4	0	0	0·902	0·930
2	1	0	0	0·858	0·845
1	1	1·6	0	0·521	0·492
1	1	0	3	0·407	0·409
1	1	0	23	0·116	0·131
1	2	0	98	0·073	0·073

1 + 1 .

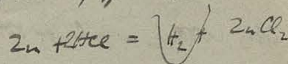
t	x obs.	cal.
10 dni	0·087	0·054
19	0·121	0·098
41	0·200	0·190
64	0·250	0·267
103	0·345	0·365
137	0·421	0·429
167	0·474	0·472
190	0·486	0·499

Horstmann 1877

Guldberg & Waage 1879

odwracalne procesy

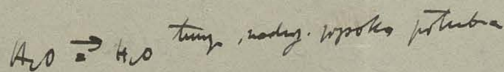
sprawdzi[illegible] to[illegible] ...



$Zn + 2HCl = H_2 + ZnCl_2$

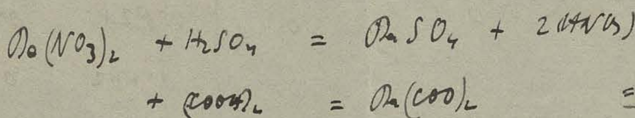
$O + H_2 = H_2O$

$A_2O \rightleftarrows H_2O$ temp. nadzw. wysoka potrzeba



$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_3$

$+ (COOH)_2 = Ba(COO)_2$



Jeśli dwa ciała $A + B = A_1B_1$, to rozpor. sił ... $A + B$: ilość ... A_1B_1 ... równowag. jeśli ... $= A'B'$

$k\,p\,q = k'p'q'$

prędkość zależna od częstości spotkań [dalej] $p \cdot q$ zatem proporc. ilości A, koncentracji

jeśli 3 substancje potrzeba ... $p\,q\,r$

[illegible] $2A + B = C$ | $p \cdot p\,q = p^2 q$

$p \quad q$

~~$\alpha\, p\,q = \beta\, p_1 q_1$~~

~~$\alpha \frac{p}{p_1} = \beta \frac{q}{q_1}$~~

Dla stanu równowagi prędkości powinny równe

$A + B = A_1 + B_1$

$p \quad q \quad p_1 \quad q_1$ → ilości

ilość x wytworzona $\frac{dx}{dt}$

początkowo ... chwilowo obecnych

początkowo $P \quad \varphi \quad P_1 \quad \varphi_1$

$p + q + p_1 + q_1 = 1$

x gdy się ...

$P - \frac{x}{m}, \quad \varphi - \frac{x}{m}, \quad P_1 + x, \quad \varphi_1 + x$

wtedy chwilowa prędkość $\frac{dx}{dt} = (P - x)(\varphi - x)\,\alpha$ || $\frac{dx}{dt} = (P_1 + x)(\varphi_1 + x)\beta$

$\frac{dx}{dt} = \alpha (P - x)(\varphi - x) - (P_1 + x)(\varphi_1 + x)\beta$

$\frac{dx}{\qquad} = t$

Jeśli $P = \varphi$, $P_1 = \varphi_1 = 0$

$\frac{dx}{\alpha (P - x)^2 - \beta x^2}$

N.p. cukier w wodzie

$D = \sout{40.10^{-7}}\ 4.10^{-6}$

$\mu_{wody} = 0{\cdot}018$

$\rho = 1{\cdot}6$

$$\sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{0{\cdot}072 \cdot 10^{-6}}{1{\cdot}6}}$$

Rozpór. metody?

Optyka mikroskop tylko aż do ~~[illegible]~~ 4.10^{-5}

mikroby mniejsze ~~[illegible]~~ [illegible] [illegible] [illegible]

Trübe Medien $<$ wiele mniejsze niż

Rowland grating $\frac{160.000}{inch}$ = ‖ rozkład linii odległe o $\frac{\lambda}{100.000}$ gdyby $\frac{500}{mm}$ musiałby być dokładne na 2.10^{-9} cm

Blaszki metalowe prześwitują $<$ — Au ~~[illegible]~~ złoto

Ag $1{\cdot}5 . 10^{-6}$ [illegible] dla tylko dla $\lambda = 0{\cdot}307 - 0{\cdot}332\ \mu$

więc otrzymujemy selektywne

twoje Cauchy

Na . 5896

5890

$\delta = \frac{1}{1000}$

Bezpośrednie
Doświadczenia

Górne granice

Faraday Au blaszka $\delta < \frac{\mu}{100} = 10^{-6}$

Quincke warstwy klinowe Ag wpływ na kąt brzegowy
potem zamiana w AgJ (przez. i barwy Newtona)

δ. 0·00005 mm $= 5 \cdot 10^{-6}$

Pöhly dob : błonki mydlane

Reinold & Rücker opór elektr. $\delta = 12 \cdot 10^{-6}$

Warburg & Ihmori warstwy pary H_2O na szkle (przeskorowanym) podwójnej grubości

Teoretyczne :

Kelvin ~~wode~~ błonki wody rozciągnąć $\delta F \geqq 2F\alpha$ (ciepło parow.)

$$\delta \geqq \frac{2 \cdot 80}{42 \cdot 10^{6} \cdot 500}$$

10^{-8}

Jaja

~~.... O .. Kelvin elektr. $W = \frac{1}{2}\frac{V^2}{4\pi\delta}$~~

Opór tarcia w cieczy $6\pi\mu a u = X$

$6\pi\mu a u n = nX = \frac{\partial p}{\partial x}$

$n \frac{4}{3}\pi a^3 u = D \frac{\partial n}{\partial x}$

~~$D = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 u}{6\pi\mu a u}$~~ $= \frac{2}{9}\frac{a^2 \rho}{\mu}$ $\quad a = \sqrt{\frac{9}{2}\frac{D\mu}{\rho}}$

Wpływ wewnętrznego ciepła na temperat. pow. ziemi znikająco mały

100

Granit $\kappa = 0{\cdot}0015$

Piaskowiec $\kappa = 0{\cdot}006$

Wapień $\kappa = 0{\cdot}005$

$$\frac{0{\cdot}015}{3300} : \frac{2}{60.4} = 5.10^{-6} : \frac{1}{100}$$

$$= 5.10^{-4} : 1$$

2 cal gr. na 1 cm² powierzchni na ziemię $\frac{\pi R^2}{4\pi R^2} = \frac{1}{4}$

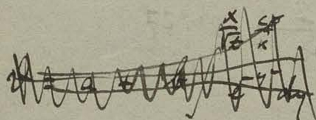
zatem wpływ ciepła przewodzonego z wnętrza do zaniedbania

na rok $\frac{2.60.24.356}{4} = 720.356 = 250000$ cal gr.

równoważne 31 m lodu stopion.

lub 4 m wody wyparow.

lub 31 cm węgla



Jaką temp. przyjęłoby 1 cm² w odległ. ☉ od ☉ ?

$$\frac{2 \text{ cal gr.}}{60} = \sigma T^4 \qquad T = \sqrt[4]{\frac{1}{30.\sigma}}$$

$\sigma = 1{\cdot}28.10^{-12}$

$2{\cdot}56 .10^{-11}$

$\sqrt[4]{\frac{2}{3}}$ $\sqrt[4]{1-\frac{1}{6}} = 1 - \frac{1}{24}$

1·4082 − 12

0·35205 − 3

2·6480

= 444 (204 : 24 = 19)
273
171°

425°
273°
+152°

0·4082 − 11
6021
2·0103 − 12
0·5025 − 3
2·4975

= 315
273
42°

302°
273°
+29°

Obracać zaś kulę z powierzchnią wirującą $T = \sqrt[4]{\frac{1}{80.\sigma}}$

pewna część bezpośrednio odbita, zatem stracona (albedo)

z drugiej strony wpływ atmosfery, jak oranżerya

oprócz tego atmosfera wyrównuje temp. lokalnie wskutek prądów (wiatrów) | najzimniejszy przy braku wiatru!

i także wyrównuje ~~wskutek~~ czasowo wskutek ciepła [illegible]

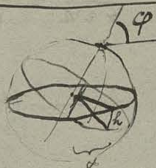
1 kg na 1 cm² reprezentuje pojemność ciepła 237

zatem przy zupełnej nieobecności słońca, tylko stracie $\frac{2}{4}\,\frac{cal}{min}$ potrzebaby

474 minut = 8 godzin na 1°

~~Atmosfera na ☾~~

Różnica równika a bieguna



$\sin h = \sin\delta \sin\varepsilon = \cos\varphi$

przeciętne nachylenie $= \dfrac{\int_0^{\pi} \cos\varphi \, d\alpha}{\int_0^{\pi} d\alpha} = \dfrac{2\sin\varepsilon}{\pi}$

ale z drugiej strony nie zatem podczas całego roku

$(\cos\varphi) = \dfrac{\sin\varepsilon}{\pi}$

$\varepsilon = 23.3$

0.60070 − 1
− 0.49712
0.1036 − 1 =
− 1.4771
0.6265 − 3
− 0.1072 − 12
0.5193
~~[illegible]~~ 798
2.380

zatem przeciętnie $= \dfrac{2}{60} \cdot 0.127$

273
240° = −33° przeciętna temp.

podczas gdy dla równika przybliżenie $\dfrac{2}{60} \cdot \dfrac{2\pi}{2\pi} = \dfrac{2}{60} \cdot \dfrac{1}{\pi}$

0.49712
0.50288 − 1
− (0.1036 − 1)
0.3993 : 4 = 0.09982
2.380
2.480

302°
273
+25° przeciętna temp.

Masa mórz : 73% powierzchni głębokość przeciętna 3440 m

$= 1285 . 10^6 (km)^3$

odnawia się w przeciągu 52.000 lat

rocznie : ~~1285. 10^6 (km)^3~~ $\frac{3440\cancel{00}}{73 . 52\cancel{000}}$ m = $\frac{1}{10}$ m = 100 cm deszczu rocznie

co przedstawia 100 . 600 = 6 . 10^4 cal/gramów

podczas gdy 1 cm otrzymuje $\frac{3300 . 80}{264000}$ = 26 . 10^4 cal/gr więc przybl. $\frac{1}{4}$ części ciepła idzie na wyparowanie wody

---

(dziś Oz)

Morze martwe : 22 %

Jezioro Urmia 22 %

Rosetti & Karsten : dośw.

Soli 0°	1%	2%	3%	4%
Maks. gęstości 4°	+ 1·6	− 0·8°	− 3·5°	− 6·1°
punkt krzep.	− 0·7	− 1·4	− 2·1	− 2·6°

Jeśli się wyjmie lód morski pierwsze części topniejące słone ale dalej pr(?)

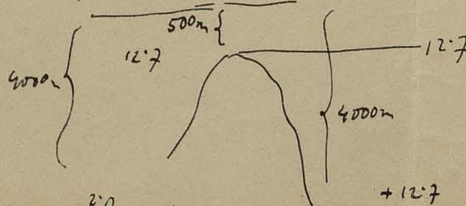
W(?) (?) na —

Jeziora alpejskie temp dna 4°

morza ~~(?)~~ . ~~(?)~~ 2 − 1° 0° −1− −2°

---

morze śródziemne : cieśnina Gibraltar



Dwa sposoby parowania: przez ~~[illegible]~~ wypompowanie pary

przepuszczanie powietrza suchego [~~ciśn.~~ prężność przy stałej]

przy ostatnim ~~dyfuzja~~ powolność dyfuzji działa bardzo hamująco

Dlaczego woda nie gotuje się przy wyższej temp. w powietrzu suchym?

Gotuje się wartość pary nas. ale to nie występuje, tylko bardzo powoli, podczas gdy przy 100°+ε

prężność jej > 760 mm

Np.

Parowanie, destylacja metali Kahlbaum w próżni.

Ważność zjawisk cieplnych (parow. topl. ~~[illegible]~~ w przyrodzie

wyparowanie [illegible] i przyjemne gdy [illegible] jest, gdy [illegible] dużo)

ochładzanie się zwierząt przez oddychanie, pocenie się, duszne powietrze = nasycone wilgocią

ochładzanie ~~się~~ liści ~~[illegible]~~ roślin pod promieniami słońca, mogą by się opiec, ~~[illegible]~~ zawadto

rośliny wody

na godz. $\frac{1 . 60}{600} = 0{\cdot}1$ gr. wody wyparowanej na cm² wystarczy [illegible] [illegible] [illegible] tyle bo ochładzanie [illegible] [illegible] [illegible]

Podobnie z innymi rodzajami zjawiskami ~~[illegible]~~ [illegible] [illegible]

[illegible] zwierzęta

Stała słońca 0.3 [illegible]

$x = \varepsilon p_t$ $\quad n x_t = -(c + \alpha)(t - t_0)$

$n \varepsilon p_t =$

$\Delta t_{(1\ \text{gr. par.})} = \frac{600 \cdot 0{\cdot}62}{760}$.

	Bottelli
−30°	7·8
−20°	42·4
−10°	79·7
0°	128·4
10°	198·0
20°	296·5
30°	432·8

N. pr 0°: $\frac{128}{760} = \frac{1}{6}$

$90 \cdot \frac{76}{29} \cdot \frac{\frac{1}{6}}{\frac{5}{6}}$ > 0·2375 . 15

$\frac{5}{6} = \frac{1}{5}$

45 > 3·6

−10°: $\frac{80}{760} = \frac{1}{9 \cdot 5}$

$90 \cdot \frac{76}{29} \cdot \frac{1}{9}$ 0·2375 . 25

26 > 6

−20°: $\frac{42}{760} = \frac{1}{18}$

$90 \cdot \frac{76}{29} \cdot \frac{1}{18}$ 0·2375 . 35

7125
118
72

13 > 7·2

−30°: $\frac{7 \cdot 8}{760} = \frac{1}{100}$

$90 \cdot \frac{76}{29} \cdot \frac{1}{100}$ 0·2375 . 45

2·3 < 10

Zatem temp. którą można osiągnąć za pomocą CS_2 będzie −22°

Czy eter korzystniejszy czy CS_2?

$(C_2H_5)_2O$ 29.2
58
16
74

$94 \cdot \frac{74}{29}$

eter:

−30°	32·6
−20°	61·8
−10°	109·4
0°	186·9
10°	290
20°	441

ponieważ przy wyższej dla eteru więc

eter praktyczniejszy

przy 0°:

eter $r = 94$ ~~− 0.079 t~~ $- 0.108\, t$

CS_2 90 $- 0.0653\, t$

Jeżeli się przepuszcza powietrze bańkami, jak daleko można doprowadzić ochłodzenie?

objętość którą przyjmie 1 gr powietrza + CS_2 razem

1 gr powietrza rozpuści .

$$\underset{\substack{\downarrow\\760}}{p} V = (p_1 + \underset{\substack{\downarrow\\p_{CS_2}}}{p_2}) V$$

~~$p_1 : p = \frac{1}{0.00129} : V$~~

$$p_1 V = p \cdot \frac{(1+\alpha t)}{0.00129}$$

$$= p \frac{1+\alpha t}{0.00129} + p_2 V$$

$$V = \frac{1+\alpha t}{0.00129} \frac{1}{1 - \frac{p_2}{p}}$$

ilość CS_2: ~~$\frac{V p_2}{760} \cdot \frac{0.00129}{1+\alpha t}$~~

$\frac{12}{64}{76}$

$$V \rho_{CS_2} = \frac{V p_2}{R_2 \theta} = \frac{1+\alpha t}{0.00129} \frac{p_2}{1 - \frac{p_2}{p}} \frac{1}{R_2 \theta}$$

$$\theta R_2 = \frac{28.9}{76} R_1 \theta = \frac{28.9}{76} \cdot \frac{p}{0.00129} \frac{\theta}{\theta_0}$$

$$m = V \rho_{CS_2} = \frac{1+\alpha t}{0.00129} \frac{p_2}{1 - \frac{p_2}{p}} \frac{76}{28.9} \frac{0.00129}{p} \frac{\theta_0}{\theta} = \frac{\frac{p_2}{p}}{1 - \frac{p_2}{p}} \frac{76}{28.9}$$

ciepło parowania musi wyjść na ostygnięcie powietrza, a tedy będzie stan niezmienny

$$m \lambda = c_p (t - t_0)$$

Przyjmując np. $c_p = 0.2375$

zaniedbując

$$90 \cdot \frac{76}{28.9} \frac{\frac{p_2}{p}}{1 - \frac{p_2}{p}} = 0.2375 (t - t_0) \quad \text{np. } t_0 = 15°$$

Trzeba poszukać odpowiednie p_2 : n.p.

$$\delta Q = dU + dW$$

$$\frac{1}{8\pi}\mu R^2$$

$$\frac{\mu}{4\pi} R \, dR$$

$$= M\,dT + N\,dR$$

$$\mu = \mu_0(1-\alpha t)$$

$$M = \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial R} + \mu \frac{R}{4\pi}$$

$$-\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{R}{4\pi}\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{N}{T}$$

$$N = \frac{TR}{4\pi}\frac{\partial \mu}{\partial T} = TR\frac{\partial \kappa}{\partial T} V$$

$$\Delta T =$$

$$1100 \cdot 0{\cdot}3 \cdot 1000 \cdot / 12 \cdot 0{\cdot}1 \cdot 4{\cdot}2 \cdot 10^7$$

jeśli $\frac{\kappa}{\mu}$ wzrasta z temp to oziębia się przy wzroście R

Nickel	−120	κ = 54·6
	−80	44·3
	−40	35·3
	0	28·4
	+20	25·8

104

$$\delta \varphi = \frac{dU}{\ddot{c}\, dT} + A\, P\, dx$$

$$x = x_0 \left[1 + \alpha(\theta - \theta_0) + \frac{P}{q\, E_0 (1 + \beta(\theta - \theta_0))} \right]$$

$$= \frac{}{M\, dT + N\, dP}$$

$$M = T \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + A\, P \frac{\partial x}{\partial T} =$$

$$N = T \frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial U}{\partial P} + A P \frac{\partial x}{\partial P}$$

$$\frac{\partial M}{\partial P} - \frac{\partial N}{\partial T} = -\frac{\partial S}{\partial P} = A \frac{\partial x}{\partial T}$$

$$-\frac{\partial S}{\partial P} = A \frac{\partial x}{\partial T} + AP \frac{\partial^2 x}{\partial T \partial P} = \frac{AP}{T} \frac{\partial x}{\partial P} + \frac{\partial U}{\partial P}$$

$$dT = -\frac{N}{M} dP$$

$$N = -T A \frac{\partial x}{\partial T}$$

$$= -\frac{AT}{t_0} \left\{ \alpha - \frac{P\beta}{q\, E_0} \right\}$$

$= u$

$$x_0 = \frac{1}{6}$$

$$\Delta T = \frac{N\, \Delta P}{c} = -\frac{AT}{c6} \left\{ \alpha - \frac{P\beta}{q\, E_0} \right\}$$

$$\alpha_{Pt} = 0.0_4 12$$

$$E = 18000 \frac{kg}{mm^2}$$

	E	T
Pisati 0°	21483	8108
100°	21212	7934

$\beta = 1.10^{-4}$

odwrotnie się jeśli E zmniejsza się przy wzroście temp.

$$T = \frac{E}{2(\mu + 1)}$$

Otwierając dzisiejsze posiedzenie muszę przedewszystkiem — wspomnieć o stracie jaką poniosło nasze towarzystwo przez śmierć [illegible] Żuli —

$$\rho L \frac{d^2x}{dt^2} = -2\rho g x + p_a - p_b$$

$$(l+x)^k p_a = (l-x)^k p_b = p_0 l^k$$

$$l^k\left[1 + k\frac{x}{l}\right] p_a = p_0 l^k$$

$$p_a = p_0\left(1 - \frac{kx}{l}\right)$$

$$p_b = p_0\left(1 + \frac{kx}{l}\right)$$

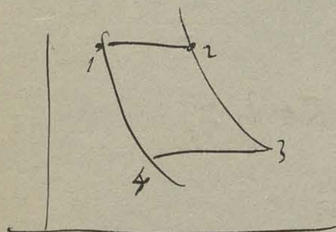
$$\rho L \frac{d^2x}{dt^2} = -2\left(\rho g - \frac{p_0}{l} k\right)x$$

$$p_0 = g\rho h$$

$$T_1 = 2\pi\sqrt{\frac{L}{2g}}$$

$$T_2 = 2\pi\sqrt{\frac{L}{2g\left(1 + \frac{kh}{l}\right)}}$$

Müller 1883



$$p_1 = p_2$$

$$p_3 = p_4$$

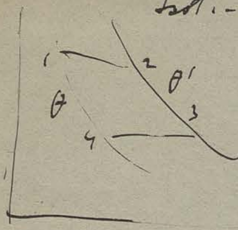
$$p_2 v_2^k = p_3 v_3^k$$

$$p_4 v_4^k = p_4 v_4^k$$

$$\left(\frac{v_2}{v_4}\right)^k = \left(\frac{v_3}{v_1}\right)^k$$

$$\frac{v_2}{v_4} = \frac{v_3}{v_1}$$

Isot. – Isoben



$p_1 = p_2$

$p_3 = p_4$

$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\theta}{\theta'} = \frac{v_4}{v_3}$

$p_1 v_1 = p_4 v_4$

$\int p\,dv = R\theta \int \frac{dv}{v} = R\theta \lg v$

$= p_0 v_0 \lg \frac{v_3}{v_2}$

$p_2 v_2 \lg \frac{v_3}{v_2} + p_1 (v_2 - v_1)$

$- \{ p_1 v_1 \lg \frac{v_4}{v_1} + p_4 (v_3 - v_4) \}$

$= ~~p_1 v_1 \lg \frac{v_3}{v_1}~~ \frac{v_1}{v_4} + p_1 (v_2 - v_1) - p_4 (v_3 - v_4)$

$= p_1 v_1 \left(\frac{\theta'}{\theta} - 1 \right) - p_4 v_4 \left(\frac{\theta'}{\theta} - 1 \right)$

$+ ~~R(\theta' - \theta)~~ \lg$

$= R\theta' \lg \frac{v_3}{v_2} - R\theta \lg \frac{v_4}{v_3}$

$= R(\theta' - \theta) \lg \frac{v_3}{v_2}$

$p = \frac{RT}{v}$

$\delta\varphi = c_v\, dT + AT \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$

$A p\, dv$

$\int A p\, dv =$

$\frac{R(\theta' - \theta) \lg \frac{v_3}{v_2}}{R\theta' \left(\lg \frac{v_3}{v_2}\right)} = \frac{\theta' - \theta}{\theta'}$!!

$p\,dv = \rho g\, dz$

$p = \frac{p_0 v_0^k}{v^k}$

$p_0 v_0^k \int \frac{dv}{v^k} = \rho z$

$\frac{\partial p}{\partial z} = \rho g$

$v\,dp = g\, dz$

$k\, p_0 v_0^k \int \frac{dv}{v^2} = g$

$d(p v^k) = 0$

$p = \frac{p_0 v_0^k}{v^k}$

$dp = -\frac{p_0 v_0^k}{v^{k+1}} k\, dv$

~~[illegible]~~

$F = g \frac{a^2}{r^2}$ $\int_a^\infty F dr = g \frac{a^2}{r} \Big| = ga = m\frac{v^2}{2}$ z tego prędkość: $v = \sqrt{2ga}$ $= 11 \frac{km}{sec}$

$a = 6.4 \cdot 10^8$ cm

$g = 980$

$\frac{ga}{J} = \frac{6.4 \cdot 10^{11}}{4.2 \cdot 10^7} = \underline{1.5 \cdot 10^4 \text{ cal.}}$

Meteory

Dla słońca: $v = \sqrt{2 G A}$

$Q = \frac{GA}{J} =$

$G : g = \frac{4}{3}\pi \frac{A^3}{A^2}\rho_1 : \frac{4}{3}\pi \frac{a^3}{a^2}\rho_2 = \frac{A}{a} \cdot \frac{\rho_1}{\rho_2} = 112 \cdot \frac{1.4}{5.6} = \underline{28}$

$28 \cdot 112 \cdot 1.5 \cdot 10^4 = \underline{45 \cdot 10^6 \text{ cal.}}$

---

stała słoneczna $= 2.5 \frac{\text{cal}}{\text{min}} = \frac{2.5}{60} \frac{\text{cal}}{\text{sec}}$

odstęp ♁ – ☉ : $150 \cdot 10^6$ km $= 1.5 \cdot 10^{13}$

$4\pi \cdot 1.5^2 \cdot 10^{26} \cdot \frac{2.5}{60} = \frac{4 \cdot 3.14 \cdot 2.25 \cdot 2.5 \cdot 10^{25}}{6\ 3\ 2} = 1.2 \cdot 10^{26}$ (0.70 3.)

na rok: $3.6 \cdot 10^{33}$

Masa słońca $200 \cdot 10^{25} \cdot 10^6 g = 2 \cdot 10^{33} g$

Zatem na 1 gr: $1.8 \frac{\text{cal.}}{\text{rok}}$

~~8000~~ spalenie pokryłoby tylko na 4000 lat

---

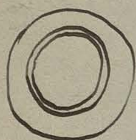
ilość: $\frac{3.6 \cdot 10^{33}}{4.5 \cdot 10^7} = 0.8 \cdot 10^{26} g.$

= rocznie przyrost masy $\frac{0.8 \cdot 10^{26}}{2 \cdot 10^{33}} = 0.4 \cdot 10^{-7}$

granica wystarczy na 10^7 lat

$\frac{1}{2}\sum k\frac{mm'}{r} = \frac{1}{2}\int k\, m \int \frac{m'}{r}$

pot. punktu wewnątrz kuli $ga - \int_r^a g\frac{r}{a}\,dr = ga - g\frac{a^2-r^2}{2a}$



$= \frac{ga}{2}\left(1+\frac{r^2}{a^2}\right)$

$\frac{ga}{2}\int_0^a \left(1+\frac{r^2}{a^2}\right) 4\pi r^2 dr = \frac{ga\, 2\pi}{~~4~~}\left(\frac{a^3}{3}+\frac{a^5}{5a^2}\right) = \frac{16\pi}{15} g a^4 = \frac{16\pi a^4}{15}\frac{4}{3}\pi k a$

$= -~~\frac{3}{5}~~ \quad -\frac{3}{5}k\frac{M^2}{R}$

~~$\frac{3k}{5}$~~

$= \frac{3}{5}\frac{G}{}\frac{MR}{J}$

$\frac{29.10^6}{1'8}$ po 1g. $=$ $1'5.10^7$ lat!

$m\frac{v^2}{2} = c\, m\, \theta$

$v = 600\frac{m}{m} = 6.10^4$ $\quad \frac{36.10^8}{2.4'2.10^7} = \frac{360}{8'4} = 44$ cal $\quad$ Pb $c = 0{\cdot}032$

$\theta = 1000°$

t topl $= 328°$

L topl $= 5{\cdot}6$

Strzelba pneumatyczna 1) duży rezerwoar tak że ciśnienie niezmienne stałe

2). mały rezerwoar tak że zmniejszenie ciśnienia ; jak najlepiej wyzyskać

gdy $p = p_0$

$p_1 v_1^k = ~~p\,v^k~~ = p_0 v^k$ $\quad$ Praca? $\int p\,dv = \frac{R\theta_1(1-\frac{\theta}{\theta_1})}{k-1} = f(p)$

$v = v_1\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{1}{k}}$

~~[illegible]~~ liczby od bytu ⊥ to na księżycu $-273°$

☾ !

Pokłady węgla

Inne źródła energii

~~to ile daje węgla do ogrzewania~~

ilość O_2: $\frac{1}{4}$ kg pro 1 cm²

potrzeba

C	O_2
12	32

3 : 8

$\frac{3}{32} = \frac{1}{10}$ kg C pro 1 cm²

odpowiada ilość ← warstwa 70 cm węgla

to nie więcej niż energia słon. promien. w przeciągu 2 lat!

Opady atmosfer.

100 cm rocznie

wysokość przeciętna lądu 440 m

} praca 44 kgm na rok = 100 calgr. na rok ~~44000000000~~

podczas gdy tam $\frac{8000.000}{10} = 8.10^5$

więc w 8000 lat dopiero —

Największe źródło bezpośrednie promieniowanie

na 1 m²: $10000 . \frac{2}{60} .$ ~~[illegible]~~ $\frac{\text{calgr.}}{\text{sek}}$

$\frac{0{\cdot}425}{75} = 0{\cdot}006$ HP

= 2 HP!

Ale trudno zebrać.

prąd golfsz.

$$\frac{400 . \sout{60}.000 . 8000}{6p. \sout{60}} \left[\frac{m^3}{sec}\right] \quad 1000 . (\text{col kg}) \ \underline{\text{pro } 1^\circ}$$

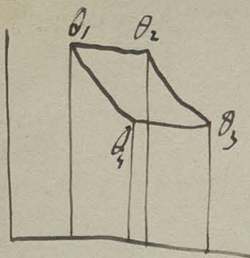
$5'3 . 10^{11}$ col kg.

$= 5'3 . 10^{14}$ calgr.

$[1000 \text{ km}]^2 = (10^6 m)^2 = (10^8)^2 = 10^{16} cm^2$

przypada na $1 cm^2$: $\frac{1}{20}$ calgr. pro 1°
pro sec

[illegible]



1). izob.
2). ~~izot~~ adiab.
3) izot
4). adiab

$\delta\varphi = C_p\, d\theta$ $\qquad C_p(\theta_2-\theta_1)$

$\varphi = 0$

$P = c_p(\theta_2-\theta_1-\theta_3+\theta_4)$

$p v^k = \text{const}$

$\left(p\frac{v}{\theta}\right)^k = \text{const}$

$\frac{p^{k-1}}{\theta^k} = \text{const}$

$\frac{p_1^{\frac{k-1}{k}}}{\theta_1} = \frac{p_2^{\frac{k-1}{k}}}{\theta_4}$

$\frac{p_1^{\frac{k-1}{k}}}{\theta_2} = \frac{p_2^{\frac{k-1}{k}}}{\theta_3}$

$\theta_3 = \theta_2\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}$

$\theta_4 = \theta_1(\ )^{..}$

$\frac{\theta_1}{\theta_2} = \frac{\theta_4}{\theta_3}$

$P = c_p[\theta_2-\theta_1]\left[1-\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right]$

$S_2^1 = c_p \lg\frac{\theta_2}{\theta_1}$

$S_3^4 = c_p \lg\frac{\theta_4}{\theta_3}$

$S_2^1 + S_3^4 = c_p \lg\frac{\theta_2\theta_4}{\theta_1\theta_3} = 0$

---

1). izob
2). izot
3) izob
4) izot.

$P = p_1(\theta_2-\theta_1) + p_2(\theta_3-\theta_4) + AR\theta_2\lg\left(\frac{v_3}{v_2}\right) - AR\theta_1\lg\left(\frac{v_4}{v_1}\right)$

$p_1(\theta_2-\theta_1) + p_2(\theta_3-\theta_4) = 0$

$p_1 v_2 = p_2 v_3 = R\theta_2$

$p_1 v_1 = p_2 v_4 = R\theta_1$

$\frac{v_3}{v_2} = \frac{p_1}{p_2} = \frac{v_4}{v_1}$

$\frac{\delta Q}{\theta} = A p\frac{dv}{\theta} = AR\frac{dv}{v}$

$S_1^2 = C_p \lg\frac{\theta_2}{\theta_1} + AR\lg\frac{v_3}{v_2}$

$S_2^3 =$

$C_p \lg\frac{\theta_2}{\theta_1} + AR\lg\frac{v_4}{v_1}$ więc do tego samego punktu

$= AR(\theta_2-\theta_1)\lg\frac{v_3}{v_2} = AR(\theta_2-\theta_1)\lg\frac{p_1}{p_2}$

Odwracalne które przez nieskończenie małą zmianę warunków będą przebiegać w kierunku przeciwnym albo które „równie dobrze w jednym jak w drugim" zatem w stanie równowagi.

1) T_1 wyższ. podst. Q „direkt" Voigt

$Q - Q' = P$

2) T_2' niższ. odd. Q'

Drugą maszynę odwracalną t.j. że polega na procesach odwracalnych

T podst. q „inną" ~~Nr. $p = q' - q$ praca zam. w ciepło~~

T' odd. q'

~~$Q - Q' = q' - q$~~ $Q - Q' = q - q'$

$= P$

Różnicy że przejścia wytwórczej między tymi 2 temperat. i wprawdzie przejmuje też temperatury później ale przy nich nie pobierano wydziela ciepła

$Q - q$ przeniesione z T na T'

$= Q - q$

t. zn. ~~[illegible]~~ gdyby to byłoby ilość wymiana to wszystko że ciepło z niższej temp. przeniesione

$Q - q \geqq 0$ zatem $Q \geqq q$

$\frac{P}{Q} \leqq \frac{P}{q}$

$M \leqq m$

wydajność odwrac. zjawiska wszystkich albo równa niż nieodwrac.

Jeśli oba są odwrac. to także $M \geqq m$ $M = m$

zatem m odwrac. $= f(T_1, T_2)$

I Carnot: 1824 Reflex. sur la puiss. motrice du feu — siła (zdolność) poruszająca ciepła jest niezależna od ciał użytych do wytworzenia jej i wielkość jej zależy jedynie od temp. ciał między którymi się ostatecznie odbywa wymiana ciepła.

II Clausius 1850 Ciepło nie może samo przejść z temp. niż. do wyższ.

Nie może ciepło przejść z temp. niż. do wyższ. nawet za pomocą dowolnych procesów kołowych bez zużycia pracy.

III Thomson Nie możemy wytw. pracy kosztem ciepła najz. z ciał otocz.

$$\frac{dp}{dz} = -\rho_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\kappa}} g$$

$$p^{-\frac{1}{\kappa}} dp =$$

$$\frac{p^{1-\frac{1}{\kappa}}}{1-\frac{1}{\kappa}} = -\frac{\rho_0}{p_0^{1/\kappa}} g z + \text{konst}$$

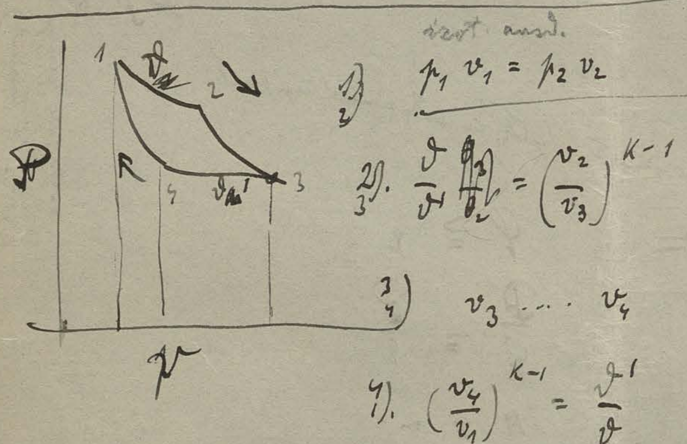
$$p_0^{1-\frac{1}{\kappa}} \ldots = \ldots$$

$$p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_0^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = -\frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{\rho_0}{p_0^{1/\kappa}} g z$$

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-\frac{1}{\kappa}} - 1 = -\frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{\rho_0}{p_0} g z$$

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = 1 - \frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{\rho_0}{p_0} g z$$

$$= \frac{\theta}{\theta_0} = 1 - \frac{\kappa-1}{\kappa} \frac{g z}{R\theta_0}$$



izot. ansd.

$\frac{1}{2})$ $p_1 v_1 = p_2 v_2$ $\quad v_1 \ldots v_2$

$\frac{2}{3})$. $\frac{\vartheta}{\vartheta'} = \left(\frac{v_2}{v_3}\right)^{\kappa-1}$

$\frac{3}{4})$ $v_3 \ldots v_4$

$4)$. $\left(\frac{v_4}{v_1}\right)^{\kappa-1} = \frac{\vartheta'}{\vartheta}$

výsledek: $\frac{v_2}{v_3} = \frac{v_1}{v_4}$

$$\varphi = R\theta \log \frac{v_2}{v_1} = -R\theta \log\left(\frac{v_1}{v_2}\right)$$

$$\varphi' = R\theta' \log \frac{v_4}{v_3} = R\theta' \log \frac{v_1}{v_2} = -R\theta' \log \frac{v_2}{v_1}$$

$$\varphi' + \varphi = R \log \frac{v_1}{v_2} \; (\theta - \theta')$$

Jednotka entropie $\frac{10^7 \text{erg} = \text{Joule}}{1^\circ} = 1$ clausius

$\frac{dS}{dt}$ $\frac{10^7 \text{erg}}{1^\circ\, 1\,\text{sek.}} = \frac{1 \text{ clausius}}{1 \text{ sek.}} = 1$ carnot

I). $\delta\varphi = c_v\, d\theta + N\, dv = dU + Ap\, dv = \frac{\partial U}{\partial \theta} d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + Ap\right) dv = T \frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta$

$c_v = \frac{\partial U}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta}$

$N = \frac{\partial U}{\partial v} + Ap = \theta \frac{\partial S}{\partial v}$

$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial v} = \quad + \theta \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial v}$

$= -A\frac{\partial p}{\partial \theta} + \theta \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial v} + \frac{\partial S}{\partial v}$

$\frac{\partial S}{\partial v} = A \frac{\partial p}{\partial \theta}$ $\qquad N = A\theta \frac{\partial p}{\partial \theta}$

$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_\theta = \theta A \frac{\partial^2 p}{\partial \theta^2}$

$\delta\varphi = c_v\, d\theta + A\theta \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right) dv$

$= \partial$

$= + A\theta \frac{\alpha}{\kappa}$

Např. adiabatické smrštění

$A\theta = -\Delta v \cdot \frac{A\theta\alpha}{c_v \kappa}$

ether: $\alpha = 0.0015$

$\kappa = 0.00011 \cdot 10^{-6}$

$\rho = 0.736$

$c_p = 0.53$ (0°)

např. $\frac{\Delta v}{v} = 10^{-3}$

$\Delta\theta = \frac{273 \cdot 0.0015 \cdot 10^{-3}}{0.736 \cdot 0.74 \cdot 10^{-10} \cdot 4.10^{7}}$

$= 0.5^\circ$

~~Např. rozpínání adiabatické~~

II). $\delta\varphi = C_p\, d\theta + M\, dp = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} + Ap \frac{\partial v}{\partial \theta}\right) d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial p} + Ap \frac{\partial v}{\partial p}\right) dp = \theta \left[\frac{\partial S}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial S}{\partial p} dp\right]$

$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta}$

$M = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_\theta + Ap \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta = \theta \frac{\partial S}{\partial p}$

$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial p} + A \frac{\partial v}{\partial \theta} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial \theta \partial p} = \theta \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial p}$

$\frac{\partial^2 U}{\partial \theta \partial p} + Ap \frac{\partial^2 v}{\partial \theta \partial p} = \frac{\partial S}{\partial p} + \theta \frac{\partial^2 S}{\partial \theta \partial p}$

$M = -A\theta \frac{\partial v}{\partial \theta}$

$A \frac{\partial v}{\partial \theta} = -\frac{\partial S}{\partial p}$

$\delta\varphi = C_p\, d\theta - A\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p dp$

$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_\theta = -A\theta \left(\frac{\partial^2 v}{\partial \theta^2}\right)_p$

$$\delta Q = C_p d\theta - A\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p dp$$

$\frac{dp}{d\theta}$ tak aby $dv = 0$

$$dv = \frac{\partial v}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

$dp =$

$$= C_p\, d\theta + A\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{\frac{\partial v}{\partial \theta}}{\frac{\partial v}{\partial p}} d\theta \quad = c_v\, d\theta$$

$$C_p - c_v = -A\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta} = +A\theta \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v$$

$$= \frac{+A\theta\,\alpha^2}{\kappa\rho}$$

$$k = 1 + \frac{\theta A \alpha^2}{\kappa\rho c_v}$$

Pb		c	
	$-211°$	5·63	(Nernst)
	-180	5·76	"
	$-186 - (+18°)$	6·13	Dehm
	$18° - 100°$	6·41	Regnault
	$16° - 296°$	6·61	"

Ag			
	$-269°$	5·72	N
	$-187°$	4·40	"
	$-79°$	5·73	
	$-79° - (+18°)$	5·87	Dehm
	$+15° - 100°$	6·08	
	$+17° - 507°$	6·26	Regnault
	$17° - 614°$	6·64	

Hg :

$\alpha = \frac{1}{5500}$

$\beta = 0{\cdot}000004 \cdot 10^{-6}$

$\rho = 13{\cdot}6$

$c_p = 0{\cdot}0332$

$$\left(\frac{1}{5500}\right)^2 \frac{273.}{4{\cdot}2 . 10^7 . 13{\cdot}6 . 0{\cdot}0332 . 4 . 10^{-12}}$$

$$= \frac{2{\cdot}73}{4{\cdot}2 . 1{\cdot}33 . 1{\cdot}36 . 10^{-5} . 500 . 600}$$

$$= \frac{2{\cdot}73}{4{\cdot}2 . (1{\cdot}35)^2 . 3} = \frac{2{\cdot}7}{4{\cdot}2 . 4 . X{\cdot}3}$$

$$= \frac{1}{8} \; !$$

~~Modul dtyón:~~

$$x - x_0 = x_0 \alpha (\vartheta - \vartheta_0) + \frac{P x_0}{E q}$$

$$\Delta T = - \frac{A T \alpha P}{c \sigma}$$

$$\parallel x_0 \left(- \frac{\alpha^2 A T}{c \sigma} + \frac{1}{E q} \right) P$$

$$= \frac{x_0}{E q} P \left[1 - \frac{\alpha^2 A T E}{c \rho} \right]$$

$$\delta \varphi = C_p - A T \frac{\partial v}{\partial t} \frac{dp}{dT}$$

$$dU = \left(C_p - Ap\frac{\partial v}{\partial T}\right)dT - A\left(T\frac{\partial v}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)dp$$

Dla gazów idealnych

$$v = \frac{RT}{p}$$

$$U = \int C_p\,dT - A\int\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \underbrace{(p\,dT + T\,dp)}_{d(pT)} - A\int p\frac{\partial v}{\partial p}dp$$

Dla cieczy etc. $v = v_0\left[1 + \alpha(T - T_0) - \beta p\right]$ $= \varphi(p)$

$$dS = C_p\frac{dT}{T} - A\frac{\partial v}{\partial T}dp \qquad \frac{\partial}{\partial p}(C_p) = -AT\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right) = 0$$

$$S = C_p \lg T - A p v \alpha$$

$$= c_p \lg T - A p\frac{\alpha}{\rho} = \text{const}$$

Adiabat. : $T = T_0\, e^{\frac{Ap\alpha}{\rho c_p}}$

~~$\frac{dp}{dz}$~~ $p = \rho g z$ ↗ głębokość pod pow. morza

adiabatyczny rozkład temp. w morzu? porównać! temp. według rozkład

$$T = T_0\, e^{\frac{Agz\alpha}{c_p}}$$

N. p. H_2O ~~t~~ 25° ~~α~~ $= 0{\cdot}00025$

$z = 8000.00$

$g = 980$

$$T = T_0\, e^{\frac{8 .\, 0{\cdot}25 .\, 10^5}{4{\cdot}2 .\, 10^7}} =$$

$$= T_0\,(1 + 0{\cdot}005) = \frac{308}{~~283~~}\ +1{\cdot}5^\circ$$

coyly!

~~$\Delta T = \Delta p \frac{T\alpha\mu}{c_p\rho}$~~ związek v, p Adiabatyczny moduł

$$v_0 = v_0\left(1 + \alpha T_0\left(1 - e^{\frac{Ap\alpha}{\rho c}}\right) - \beta p\right) = v_0\left(1 - \frac{\alpha^2 T_0 A p}{\rho c} - \beta p\right)$$

porównując zatem β zmienia się na $\beta\left(1 + \frac{\alpha^2 TA}{\rho c \beta}\right)$ N. p.

$$C_p - C_v = AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\frac{\partial}{\partial v}(C_v) = AT\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \qquad \frac{\partial}{\partial p}(C_p) = -AT\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$$

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v (v-b) = R$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = 0$$

C_v = const!

$$pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$p\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{a}{v^2}\frac{\partial v}{\partial T} + \frac{2ab}{v^3}\frac{\partial v}{\partial T} = R$$

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{R}{p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

$$= \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}}$$

$$= \frac{R}{\frac{RT}{v-b} - \frac{2a}{v^3}(v-b)}$$

$$\frac{AT\,R^2}{RT - \frac{2a}{v^3}(v-b)^2}$$

$$= \frac{AR}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{v^3 RT}} = \frac{AR}{1 - \frac{2a\,RT}{\left(p+\frac{a}{v^2}\right)^2 v^3}}$$

$$\neq \frac{AR}{1 - \frac{2a}{pv^2}} = AR\left(1 + \frac{2a}{pv^2}\right)$$

$$= AR\left(1 + \frac{2a}{RTv}\right)$$

$$\frac{0.00874 \cdot 10^6 \cdot (0.00125)^2}{(0.00125)^2 \cdot 10^6}$$

$$= AR(1 + 0.01748)$$

1.7 %

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

$$pv + \frac{a}{v} - pb - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$\frac{\partial(pv)}{\partial p} = 0 \qquad v + p\frac{\partial v}{\partial p} = 0 : \qquad -\frac{a}{v^2}\frac{\partial v}{\partial p} - b + \frac{2ab}{v^3}\frac{\partial v}{\partial p} = 0$$

$$\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{1}{p} \quad \Big\| \quad \frac{a}{pv} - b - \frac{2ab}{v^2 p} = 0$$

$$\frac{a}{pv}\left[1 - \frac{2b}{v}\right] = b$$

$$p = \frac{a\left[1 - \frac{2b}{v}\right]}{bv}$$

$$\frac{a}{b}\left[1 - \frac{2b}{v}\right] - \frac{a}{v}\left[1 - \frac{2b}{v}\right] + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$\frac{a}{b} - \frac{2a}{v} - \frac{a}{v} + \frac{2ab}{v^2} + \frac{a}{v} - \frac{ab}{v^2} = RT$$

$$\frac{1}{b} - \frac{2}{v} + \frac{b}{v^2} = \frac{RT}{a}$$

$$\left(1 - \frac{b}{v}\right)^{2} = \sqrt{\frac{RTb}{a}}$$

$$\frac{b}{v} = 1 - \sqrt{\frac{RTb}{a}}$$

CO_2 minim. pv $\quad p = 70\,m \quad t = 35{\cdot}1°$

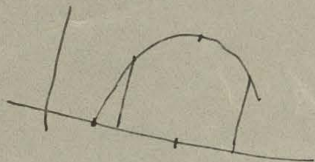
$170\,m \quad t = 100°$

$a = 0{\cdot}00874$

$b = 0{\cdot}0023$

$$\frac{\partial E}{\partial t_2} = -3.294 - 0.00737\,(t_1+t_2) + (t_1-t_2)\,0.00737$$

$$= -3.294 - 0.00737\,t_1$$



$$\frac{\alpha}{2\beta} = T$$

$$E = (t_1-t_2)\left[\alpha - \beta(t_1+t_2)\right]$$

$$= \beta(t_1-t_2)\left[2T - t_1 - t_2\right]$$

$$= \beta(t_1-t_2)\left\{(T-t_1)+(T-t_2)\right\}$$

$$= \beta\left[(T-t_1)-(T-t_2)\right]\left[\dots + \quad\right]$$

$$= \beta\left[(T-t_1)^2 - (T-t_2)^2\right]$$

$$= (\alpha-\beta t_1)\,t_1 + t_2\left[\quad\right.$$

$0 = \frac{x_3 r_2}{T_2} - c \lg \frac{T}{T_2}$

~~$p_1 \sigma_1$~~

$x_2 \left(p_2 \sigma_2 - \frac{r_2}{A} \right) - \left(p_1 \sigma_1 - \frac{r_1}{A} \right) - \frac{c}{A} (T_2 - T_1)$

$= p_2 (x_2 - x_3) \sigma_2$

$- \left(p_2 \sigma_2 - \frac{r_2}{A} \right) x_3 + \frac{c}{A} (T_2 - T_1)$.

$= \frac{r_1 - r_2 (x_2 - x_3)}{A}$.

$\frac{537 \cdot 8 \cdot 2 \cdot 10^8}{273} \cdot \frac{760}{27.2} = 24 \cdot 10^8$

$= 980 \cdot 10^5 \cdot 24$

114

~~Hg~~ 0° 0·00019 (Hertz)

10° 0·00050

20° 0·0013 mm

na 1 m³ : ~~13·76 = ...~~ : 0·1 gr. ...
+1 m³

na 1500 m = ~~Hg~~ 0·015 gr = 0·15 mm

Povretina vlagotne

$\frac{4 \cdot 23}{100} = 0.92$

$31.08 = p_1$

Masa vode v 1 gr. pov vl. zr.:

$$m_2 = v\rho_2 = \frac{\rho_2}{\rho} = \frac{\frac{p_2}{R_2\theta}}{\frac{p_1}{R_1\theta} + \frac{p_2}{R_2\theta}} = \frac{p_2}{p_1}\frac{R_1}{R_2}\left[\frac{1}{1+\frac{p_2}{p_1}\frac{R_1}{R_2}}\right]$$

$\varepsilon = \frac{R_1}{p_1 R_2}$

$= x = \varepsilon p_2 \left(\frac{1}{1+\varepsilon p_2}\right) = \frac{p_2 R_1}{p_2 R_1 + (P - p_2) R_2}$

$$= \frac{p_2}{P - p_2}\frac{R_1}{R_2}\left[\frac{1}{1+\frac{p_2}{P-p_2}\frac{R_1}{R_2}}\right]$$

$\frac{R_1}{R_2} = \frac{\mu_2}{\mu_1} = \frac{18}{31} = 0.6$ -- dok. natančneje 0.622

7938

Judi nej izraziš p_2 i p_1 v mm.

$0.622 \cdot \frac{4.6}{755.4}$

6628
8794
7834

5772
.378

0° N_2.	4.6	0.0038
10°	9.1	0.0075
20°	17.4	...
30°	31.5	

$\frac{9.1}{750.9}$

9590
8756
0834

8772

754

Masa vode v 1 dm³ pov vl. zr.:

$$m_2 = \rho_2 = \frac{p_2}{R_2\theta} = \frac{\frac{p_2}{R_2\theta}}{\frac{p_0}{R_1\theta_0}}\cdot\rho_1 = \frac{p_2 \cdot 0.001293}{760 \cdot 0.622}\cdot\frac{\theta_0}{\theta}$$

7938
− 8808
9130
+ 1116
0246

$= 1.058 \cdot p_2 \frac{\theta_0}{\theta}$

0°	0.00419	
10°	0.0094	
20°	0.0170	$= x$
30°	0.030	

$\frac{1.058}{1.03}$ $\frac{1.058}{1.07}$

Masa zračna: $m_1 = \frac{p_1}{R_1\theta}$

Gostota zraka: $m_1 + m_2 = \left(\frac{p_2}{R_2} + \frac{p_1}{R_1}\right)\frac{1}{\theta} = \left(\frac{p - p_2}{R_1} + \frac{p_2}{R_2}\right)\frac{1}{\theta} =$

$$= \frac{p}{R_1\theta}\left[1 + \frac{p_2}{p}\left(\frac{R_1}{R_2} - 1\right)\right]$$

$$= \frac{p}{R_1\theta}\left[1 - \frac{p_2}{p}\left(1 - \frac{R_1}{R_2}\right)\right] = \overset{0}{\rho}_{\text{suho}}\left[1 - 0.378 \cdot \frac{p_2}{p}\right]$$

$$= c_1\, d\theta + A N\, dx$$

$$~~c_2 - c_1 = \frac{dx}{d\theta}\,\frac{\ }{\theta}~~$$

$$\delta\varphi = dU + AP\, dx = \theta\, dS$$

$$c_p = c$$

$$x = x_0\left[1 + \alpha(\theta - \theta_0) + \frac{P}{E_q}\right]$$

$$\delta\varphi = c_x\, d\theta - A\theta \frac{\partial v}{\partial \theta}\, dp$$

$$~~\frac{P}{E}~~ \ldots$$

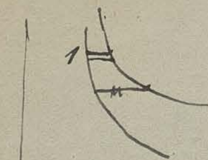
$$c = \frac{\partial U}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial S}{\partial \theta}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial x} + AP = \theta \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} - \left(\frac{\partial N}{\partial \theta}\right)_x = \frac{\partial S}{\partial x} = A \frac{\partial P}{\partial \theta} = \alpha E_q$$

$$N = \alpha E_q\, \theta$$

116



$p_1 \quad c_{p_{T_1}}\, d\theta$

$p_2 \quad c_{p_{T_2}}\, d\theta$

$$\frac{(c_p' - c_p)\, d\theta}{c_p\, d\theta} = \frac{\theta' - \theta}{\theta} =$$

$$\int_{t_1}^{t_2} c_{p_1}\, dt + \int_{p_1}^{p_2} M_{2_{t_2}}\, dp = a\,(p_1 - p_2)\,\frac{\partial v}{\partial \theta}\,(t_2 - t_1)$$

$-c_{p_2} \qquad -M_{t_1}$

$$= \frac{\partial c_p}{\partial p}\, dp\, (t_2 - t_1)$$

$$\frac{\partial c_p}{\partial p} = a\,\frac{\partial v}{\partial \theta}$$

paraffin $a = 0.002812$ | CO_2 0.00872

$b = 0.001976$ | 0.0323

Helium Kamerlingh Onnes [10/7 1908] Ilość ... Ph. Z. 9 p. 591 (1909)

| ... ... dojść można do 15° abs.

Olszewski −260° 120 atm. (1895)

−259° 180 (1905)

Dewar, Travers

Drugi punkt gdzie gaz się zachowuje jak idealny (krzywa Boyle'a / Joule'a–Thomsona)

$pv + \frac{a}{v} - bp = R\theta$

$\frac{a}{v} = \frac{b}{v} p$

$\frac{a}{b} = pv = R\theta$

temp. inwersyjna : $R\theta_i = \frac{2a}{b}$

temp. kryt. : $R\theta_K = \frac{8a}{27b}$

$R\theta_B = \frac{a}{b}$

$\theta_K : \theta_B : \theta_i = \frac{8}{27} : 1 : 2$

184 : 9 = 20.44

obserwacja izoterm. dla helu : (1907)

$\theta_B = 23°$ abs.

zatem byłoby $\theta_i = 46°$ abs.

zatem rozprężenie H_2 może ochłodzić

$\theta_K = 7°$ później 5–6°

O_2 1877 Pictet Cailletet

Olszewski Wróblewski

1884 H_2

1898 Dewar

Kamerlingh Onnes CH_3Cl | C_2H_4,

−24° | −103.5°

... | K. +37°

K. 141

−152° 10 mm

O_2 K. ... −118°

−234.5° K. −240.8°

−243.5° S. | −252.5°

punkt wrzenia 4.5°

... 2°

Neon $T_K = 53°$ ... = 30°

$$\delta Q = \iint c_p \, d\theta - AT\rho\alpha \, dp = 0$$

$$\frac{1}{\rho}\frac{dp}{dz} = \rho g$$

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha t + \kappa p)$$

$$\frac{d\theta}{dp} = \frac{c_p}{AT\rho\alpha}$$

$$dU - AP\,dx = c\,dT + N\,dP$$

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} \qquad N = \frac{\partial U}{\partial x} - AP$$

$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{c}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{T}\right) \qquad \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial N}{\partial T} - \frac{N}{T}$$

$$= \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial T} - A\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x - \frac{N}{T}$$

$$N = AT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_x = \frac{AT}{\frac{\partial x}{\partial P}} \frac{\partial x}{\partial T} = AT\alpha \cdot P$$

$$\delta\varphi = 0$$

$$dT = -\frac{N}{c}\,dx$$

$$c = \frac{\partial U}{\partial T} - AP\frac{\partial x}{\partial T}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial P} - AP\frac{\partial x}{\partial P}$$

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{c}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{T}\right)$$

$$\frac{\partial c}{\partial P} = \frac{\partial N}{\partial T} - \frac{N}{T}$$

$$-A\frac{\partial x}{\partial T} = -\frac{N}{T}$$

$$N = AT\frac{\partial x}{\partial T} = AT x \alpha$$

$$\Delta T = -\frac{AT\alpha x}{N}\Delta P$$

$\beta = \frac{\alpha}{\kappa\chi} = \frac{0{\cdot}0015}{0{\cdot}00011} = 14$

$$\delta\varphi = M\,dT + N\,dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T}\right) dT +$$

$$M = \frac{\partial u}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial x}$$

$$N = \frac{\partial u}{\partial v} + Ap = T\frac{\partial S}{\partial y}$$

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right] = \frac{\partial}{}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial M}{\partial v} - \frac{\partial N}{\partial T} = A\frac{\partial p}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial T} -$$

$$A\left(\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}\right) = \frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x}$$

$$= \frac{1}{T}\left(M\frac{\partial T}{\partial y} - N\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$

$M = C_v$

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = A\frac{\partial p}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial v} \qquad = -\frac{N}{T}\ldots = A\frac{\partial p}{\partial T}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial x} = A\frac{\partial p}{\partial T}$$

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{M}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{N}{T}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial v}\frac{C_v}{T} = A\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = AT\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\delta\varphi = c\, dT + l\, dy$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} - \frac{\partial l}{\partial T} = -\frac{l}{T} = A\left[\frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial y}\right]$$

$y = v$

$$l = AT\left[\frac{\partial p}{\partial T}\right.$$

$$\frac{\partial l}{\partial T} = A\frac{\partial p}{\partial T} + AT\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\frac{\partial c_v}{\partial v} = AT\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}$$

$$\delta\varphi = C\, dT + N\, dp$$

$$\frac{\partial C}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial T} = -\frac{N}{T} = A\left[\frac{\partial v}{\partial T}\right.$$

$$N = -AT\frac{\partial v}{\partial T} \qquad \frac{\partial C}{\partial p} = AT\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$$

$$\frac{\partial N}{\partial T} = -A\frac{\partial v}{\partial T} - AT\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}$$

$$\delta\varphi = M\, dv + N\, dp$$

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(M\frac{\partial T}{\partial p} - N\frac{\partial T}{\partial v}\right) = A$$

Ad II). adiabat. gu.:

$\delta\varphi = 0$ $\qquad \delta T = \frac{AT \frac{\partial v}{\partial T}}{c_p} dp \quad = \sout{AT}$

H_2O 25°: $\qquad \delta T = \sout{4{\cdot}2 . 10^7} . \frac{300 . 0{\cdot}00025 . 10^6}{4{\cdot}2 . 10^7}$

$\sout{= 12} \quad = 0{\cdot}0018$

Uderzenie pocisku stalowego o ścianę:

ciśnienie powstające: $P = \rho \omega u$

za 1cm²

podwyżka temperatury: $\Delta T = \dfrac{AT\alpha P}{c\delta} = \dfrac{AT\alpha \cancel{\rho} \omega u}{c \cancel{\rho}}$

Np. $u = 500 \frac{m}{sec}$

$\omega_{(stal)} = 5100$

$\alpha = 0{\cdot}000012$

$c = 0{\cdot}12$

$$\frac{273 \,.\, 0{\cdot}000012 \,.\, 5100 \,.\, 500 \,.\, 10^4}{4{\cdot}2 \,.\, 10^7 \,.\, 0{\cdot}12} =$$

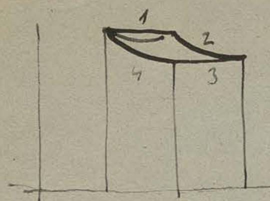
$$= \frac{2{\cdot}73 \,.\, 1{\cdot}2 \,.\, 51 \,.\, 0{\cdot}5 \,.\, \cancel{10^7}}{4{\cdot}2 \,.\, 0{\cdot}12 \,.\, \cancel{10^7}}$$

Pictet Cailletet 1877

		H_2		N_2		
		kr	wrz (−259°)			krzep
H_2	Wróbl Olsz 1884	234'5	243'5	−146°	−196°	−214°
		241	252'5			

Dewar ~~1896~~ 1898

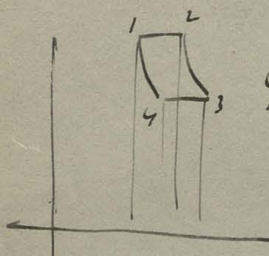
Olsz Inwersja H_2 1902



$$P = p_1(v_2 - v_1)$$
$$+ R\theta \lg \frac{v_3}{v_2}$$
$$- p_3(v_4 - v_3)$$
$$+ R\theta' \lg \frac{v_4}{v_4}$$
$$= R(\theta - \theta') \lg \frac{v_3}{v_2} + \frac{p_1}{p_1}(v_2 - v_1)$$

$$R\int \frac{p\,dv}{p\,v} = R \lg \frac{v_2}{v_1} = \Delta S_1$$
$$+ R \lg \frac{v_3}{v_2}$$
$$+ R \lg \frac{v_4}{v_3}$$
$$+ R \lg \lg \frac{v_1}{v_4}$$

$$p_2 v_2 = p_3 v_3$$
$$p_1 v_1 = p_4 v_4$$
$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{v_3}{v_4}$$



$$\varphi = p_1(v_2 - v_1) + p_3(v_4 - v_3)$$

$$R \lg \frac{v_2}{v_1}$$

$$R\int \frac{p\,dv}{p\,v}$$

$$p_2 v_2^k = p_3 v_3^k$$
$$p_1 v_1^k = p_4 v_4^k$$
$$\left(\frac{v_1}{v_2}\right)^k = \left(\frac{v_4}{v_3}\right)^k$$
$$v_1 : v_2 = v_4 : v_3$$

$$\frac{R(\theta_3 - \theta_2)}{k-1}$$

Emden

$$p = p_0 \left(\frac{\theta}{\theta_0}\right)^{\frac{k}{k-1}}$$

$$\frac{dp}{dr} = \frac{k}{k-1} \frac{p_0}{\theta_0^{\frac{k}{k-1}}} \theta^{\frac{1}{k-1}} \frac{d\theta}{dr}$$

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{k}}$$

$$-\frac{dp}{dr} = \frac{k\rho}{r^2} \int_0^r 4\pi r^2 \rho\, dr$$

$$-\frac{d}{dr}\left(\frac{r^2}{\rho} \frac{dp}{dr}\right) = +4\pi k r^2 \rho \quad \longrightarrow \quad \frac{p}{\rho^k} = \frac{p_0}{\rho_0^k}$$

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{k}}$$

$$-\frac{k}{k-1} \frac{p_0}{\rho_0^k} \frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\rho}{dr}\right)$$

$b < v < \infty$

$$\frac{\partial p}{\partial v^2} = \frac{2RT}{(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4}$$

~~Jeśli $T > T_k$~~

~~$$\frac{\partial p}{\partial v^2} > \frac{16a}{27b(v-b)^3} - \frac{6a}{v^4} = 2a\,\frac{8v^4 - 81b(v-b)^3}{27bv(v-b)^3}$$~~

~~$$= 2a\,\frac{\left[8\left(\frac{v}{b}\right)^4 - 81\left(\frac{v}{b}-1\right)^3\right]}{27bv(v-b)^3}$$~~

~~$$8(1+\delta)^4 - 81\delta^3 = 8 + 32\delta + \ldots + 32$$~~

Punkty przegięcia

~~$$\frac{RT}{3a v} = \left(\frac{v-b}{v}\right)^3 = \left(1-\frac{b}{v}\right)^3$$~~

< 1

~~jeśli jednak $RT > \frac{8a}{27b}$:~~ $\frac{\partial p}{\partial v} =$

$$\frac{8a}{27bv} \quad - \frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} =$$

$T > T_k$: $\quad \frac{\partial p}{\partial v} < \frac{-8a}{27b(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3} = \frac{-4v^3 + 27b(v-b)^2}{\text{---}}$

$$27\delta^2 - 4(1+\delta)^3$$

$v = xs + (1-x)b$

$$x = \frac{v-b}{s+b}$$

$$\delta\varphi = dU + Ap\,dv = \mu\, dT + r\, dx$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} + Ap\frac{\partial v}{\partial T} = \mu$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} + Ap\frac{\partial v}{\partial x} = r$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} - \frac{\partial r}{\partial T} = A\left(\frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x}\right)$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial T} - A\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x}$$

$$= -\frac{r}{T} + \frac{\partial r}{\partial T}$$

$$\frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial T} \qquad \frac{r}{T} = \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$\frac{1}{T}\frac{\partial \mu}{\partial x} = -\frac{r}{T^2} + \frac{1}{T}\frac{\partial r}{\partial T}$$

Regnault:

$$\frac{pv}{p_0 v_0} = 1 + A\left(\frac{v_0}{v} - 1\right) + B\left(\frac{v_0}{v} - 1\right)^2$$

~~= (1+a)(1-b)~~

VdW.

$$pv = RT - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp$$

$$\frac{b}{v}$$

także Andrews z tego się dobrze oblicza

RT_k $\qquad \dfrac{8 \cdot 0{\cdot}00874}{27 \cdot 0{\cdot}0023} =$ $\qquad 6992 : 611 = 1{\cdot}144$

54
71
611

882
271
27

$$0{\cdot}144 \cdot 273$$

1092
109
39·3

$t = 39°$

CO_2: $a = 0{\cdot}00874$
$b = 0{\cdot}0023$

$$\frac{8 \cdot 874}{27 \cdot 230} = \frac{8 \cdot 97{\cdot}1}{2690} = \frac{776{\cdot}8}{690} \cdot 273$$

$$\frac{87}{690} \cdot 273 = \frac{87}{230} \cdot 91 = \frac{7917}{230} = 34°$$

783
87
7917
690
1017

Clausius: $$p = \frac{RT}{v - \alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}$$

Jäger, Boltzm. Lorentz $\qquad p + \frac{a}{v} = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{5}{8}\frac{b^2}{v^2} + \dots\right)$

Jäger

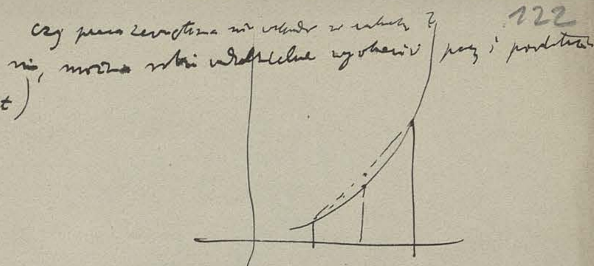
$$\left(p + \frac{a'}{v^2}\right)\left(\text{~~...~~}\right) = \frac{RT v^3}{(v - b')^4}$$

Reinganum

$$a' = a\, e^{\frac{\alpha (v - 2\beta)^3 + \frac{\beta}{v}}{v^3 T}}$$

$$b' = b\, e^{\frac{\delta (v - 2\beta)^3 + \frac{\varepsilon}{v}}{v^3 T}}$$

czy [illegible] ? nie, można sobie [illegible] wyobrazić [illegible] i [illegible]



$$c(t_1 + t_2) = 2ct - r(\xi_{t_1} + \xi_{t_2} - 2\xi_t)$$

$$\underbrace{\frac{t_1 + t_2}{2} - t}_{\Delta t} = \frac{r}{c}\left(\frac{\xi_{t_1} + \xi_{t_2}}{2} - \xi_t\right)$$

$$\xi = \varepsilon p_2 \qquad \xi_t = \xi_{\frac{t_1+t_2}{2}} + \left(t - \frac{t_1+t_2}{2}\right)\frac{\partial \xi}{\partial t}$$

$$\Delta t = \frac{r}{c}\varepsilon\left[\frac{p_{t_1} + p_{t_2}}{2} - p_{\frac{t_1+t_2}{2}} + \Delta t \frac{\partial p}{\partial t}\right]$$

$$\Delta t = \frac{\frac{r\varepsilon}{c}\left(\frac{p_{t_1} + p_{t_2} - 2p_{\frac{t_1+t_2}{2}}}{2}\right)}{1 + \frac{r\varepsilon}{c}\frac{\partial p}{\partial t}}$$

$$\frac{\xi_{t_1} + \xi_{t_2} - 2\xi_t}{2} = \frac{\varepsilon\left[\frac{p_{t_1} + p_{t_2}}{2} - p_{\frac{t_1+t_2}{2}}\right]}{1 + \frac{r\varepsilon}{c}\frac{\partial p}{\partial t}}$$

$$\xi = \varepsilon p_2 \neq \sout{0.0008 \cdot p_2} \text{ (mm)}$$

~~$\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_{10} = 0.0006$~~

$$\frac{537 \cdot 0.0008 \cdot}{0.2375} = 1.8$$

~~0.0049~~ (przyp. wolno!)

$\xi_0 = 0.00375$

10   0.00751

0.01433

$$\frac{0.00153}{1 + 1.8} = 0.0006$$

```
  375
 1433
 1808     904
  751     751
~~0.001057~~  0.00153
```

$4.6 : 760 \cdot 0.38 = 0.0026$

0°	$0.001293\,(1-0.0026)$	
10°	$\dots\dots \frac{\theta}{\theta_0}\,(1-0.0045)$	Syst. pom. wyl. podwosząc temp. spada ciśnienie 3%
20°	$\dots \frac{\theta}{v}\,(1-0.0087)$	7%

Dla suchego: $\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}$

$dT = -T_0\,(k-1)\left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}\frac{dv}{v}$

$c_v\,dT + A\,p\,dv = 0$

$dT = -\frac{A\,p}{c_v}\,dv$

$=$

5563
7938
3501
− 8808
4693

295

Określanie ... przeprowadzenia ... produktu

$c(t_1 - t) = r\,\varepsilon\,p\,t$

124

O zjawiskach krytycznych ~~[illegible]~~

Albo zjawiska kryt.

Oznaczenie punktu kryt. 1). Izotermy — wszystkie 3 wielkości

2). Albo $T\ p$ (Cailletet)

Prawo Mathiasa

3). albo $T\ v$ (Natterer)

Porówn. z doświadcz. Ogólnie mniejszy (Argon ok.)

I). R znane, T_k p_k oznaczyć; z tego a, b, R

wtedy powinno być $v_k = 3b$ czyli

$$\frac{RT_k}{p_k v_k} = \frac{8}{3} = 2\cdot67$$

podczas gdy:

C_6H_6	3·75
CO_2	3·59
C_2H_6	3·55
C_2H_4	3·42
SO_2	3·62
$(C_2H_5)_2O$	3·81
C_2H_5OH	4·02

A (r) 2·67

II). $(pv) = RT - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} + bp$

Minimum (pv): $\frac{\partial (pv)}{\partial p} = 0$

$$v + p\frac{\partial v}{\partial p} = 0$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{p}{v}$$

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{RT}{v-b}$$

$$\frac{\partial p}{\partial v} = \frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2} = -\frac{p}{v}$$

$$= \frac{a}{v^3} - \frac{RT}{v(v-b)}$$

$$\frac{a}{v^3} - \frac{RT}{v-b}\left(\frac{1}{v-b} - \frac{1}{v}\right) = 0$$

$$\frac{a}{v^2} - \frac{RTb}{(v-b)^2} = 0$$

$$p = \frac{RT}{v-b}\left(1 - \frac{b}{v-b}\right)$$

$$= \frac{RT(v-2b)}{(v-b)^2}$$

$a = \frac{0.00874 \cdot 10^6}{(0.001293)^2}$ $b = \frac{0.0023}{0.001293}$

$\rho_{CO_2} = 0.001965$

podnas gdy $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)$ bardzo skomplik

III). $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$ więc niezależne od temp. (dla tego termometr ...

rezultat dla $(C_2H_5)_2O$ bardzo dokładnie (~~Amagat~~) (Ramsay & Young)

ale np. Isopentan (Young) nie

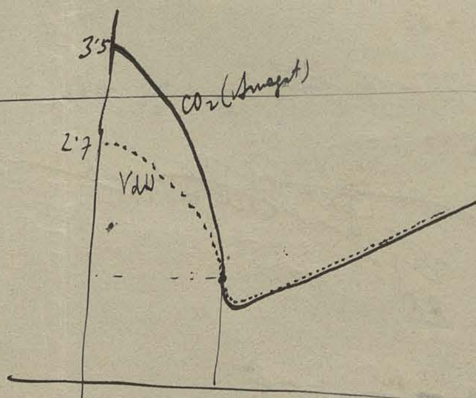
inny sposób: z tego obliczyć b, a potem z równania Vdlw a:

N. p. CO_2 (Rendgamme

v	a	b
0.024	0.01342	0.00546
0.013	0.01240	444
0.0058	956	266
0.0032	776	188
0.0019	924	153

Vdw. miejsce $a = 0.00874$

$b = 0.0023$



IV). Same izotermy

Zredukow. $\left(\pi + \frac{3}{\omega^2}\right)(3\omega - 1) = 8\vartheta$

Np. $\pi v = f\pi$ (Berthelot)

a dla $T = \infty$: VdW: $\omega = \frac{1}{3}$

podczas gdy dośw. CO_2: 0.269

SO_2 0.243

C_2H_4 0.243

C_6H_6 0.258

V). Graficzne metody (Amagat) ($\log p$, $\log v$)

niezgodności w bliżu K, ale zgodność między sobą

Obniżenie punktu krzep. wody morskiej | wytw. lodu czystego | woda destyl. na powierzch.

zamarzanie morza

temperat. na dnie morza

$K = 0{\cdot}006$ dla granitu etc.

pro cm² powierzchni, przechodzi para ~~[illegible]~~ minutę

podczas [illegible] słońca: 2 kal

$0{\cdot}006 \cdot \frac{60}{3000}$ cal $= 0{\cdot}00012$

~~$\frac{12 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 360}{3300 \cdot 88 \cdot 4}$~~

11

zawartość soli:

35 gr. na 1 l

NaCl	27·2
$MgCl_2$	3·4
$MgSO_4$	2·3
$CaSO_4$	1·4
KCl	0·6

} 34·9

Cl : reszta = 1 : 1·81

$H = 8{\cdot}2 \cdot 10^7$

~~$A = 42 \cdot 10^{-6}$~~

~~[illegible]~~

~~$r = AT \frac{dp}{dT} s$~~

~~$\frac{n_1}{n} = \frac{T_0 - T}{T \cdot H} \frac{dp}{dt} \omega s p$~~

Ogólny wzór $\frac{n_1}{n} = \frac{T_0 - T}{T^2} \frac{L\omega}{AH}$

$\begin{array}{r} 23 \\ 35{\cdot}5 \\ \hline 58{\cdot}5 \end{array}$

$= \frac{T_0 - T}{102}$

$n_1 = \frac{3{\cdot}5}{58{\cdot}5}$

$n = \frac{100}{18}$

$T_0 - T = \frac{102}{100} \cdot 18 \cdot n_1$

z powodu dysocjacji

$= \frac{102}{100} \cdot 18 \cdot \frac{3{\cdot}5}{58{\cdot}5} \cdot 2 = 2{\cdot}2^\circ$

~~Na dnie morza z powodu ciśnienia~~

~~Np. 5000 m = 500 atm.~~

~~$\frac{0{\cdot}0075 \cdot 500}{3{\cdot}75^\circ}$ zatem [illegible] koło 6°~~

Woda ?

18

$~~m~~ 600 \cdot \frac{18}{29} \quad \frac{p_2}{p} = 0{\cdot}2375\,(t - t_0)$

N. p. 0°: $\frac{4{\cdot}6}{760} = \frac{1}{160}$

$~~600~~ 20 \cdot \frac{18}{29} \cdot \frac{1}{~~160~~\ 84} \quad 3{\cdot}6$

$2{\cdot}3 < 3{\cdot}6$

10° $\frac{9{\cdot}1}{760} = \frac{1}{83}$

$4{\cdot}4 > 1{\cdot}2$

$\vartheta = 30°$

więc dmuchaniem nigdy nie dojdziemy niżej 30

Parowanie z skończoną prędkością parowania

Oprócz zwykłego ciepła parowania także jeszcze energia kinet. ruchu pary

objętość właściwa s

jeśli m gr paruje pro sec, (pro cm²) ~~prędkość~~ objętość pary wytworzonej = m s

prędkość = m s, energia kinet. = $\frac{m(ms)^2}{2}$

zatem $m\Lambda = \lambda m + \frac{m(ms)^2}{2} A$

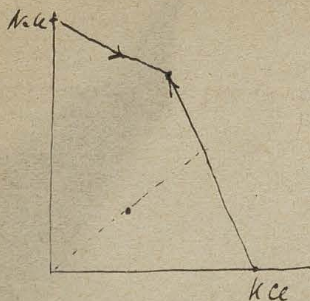
N. p. H_2O: $s = \frac{R_2\theta_2}{P_2} = \frac{p}{p_2}\frac{1}{0{\cdot}001293} \cdot \frac{\theta_2}{\theta} \cdot \frac{29}{18}$

$\frac{760}{4{\cdot}6} \frac{29}{18} \frac{1}{0{\cdot}0013} = \frac{38 \cdot 29}{46 \cdot 9 \cdot 13} 10^5 = \frac{18 \cdot 3}{45 \cdot 9} = 200.000 = s$ przy 0°

jeśli n. p. $m = \frac{1}{100}g$ to $A\frac{ms^2}{2} = \frac{1}{42} \cdot \frac{1}{10^6} \frac{4 \cdot 10^6}{2} = \frac{1}{20}$

woda, NaCl, KCl $\quad s = 3$

$f = 1 \quad w = 4$



Gdy punktowy się rozpuszcza wydziela ~~[illegible]~~ jedno.

$f = 2 \quad w = 3$

jest ... dowolna ilość KCl, podczas gdy wydziela NaCl wszystkie (ale to może też zależeć od ilości KCl)

$f = 3 \quad w = 2$ dla p T danego

tylko jeden możliwy skład roztworu

i przy odparowaniu ten roztwór będzie się wydzielał

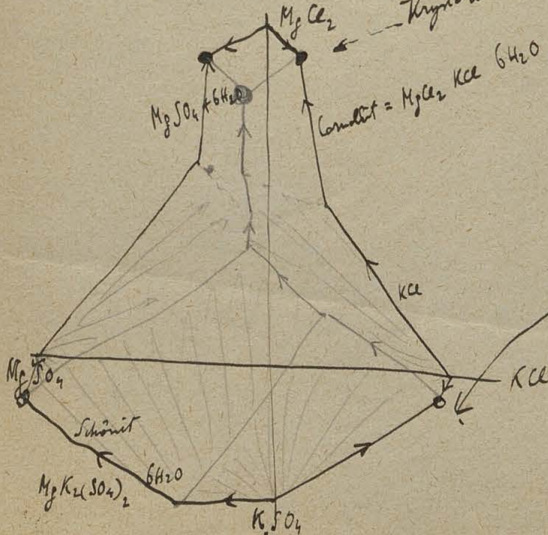
jakiż ten roztwór łatwo znaleźć: przy nadmiarze NaCl, KCl wytworzy roztwór

~~8% [illegible] NaCl~~
~~3% [illegible] KCl~~

1000 mol H_2O
8g NaCl
3g KCl

w wszystkich warunkach NaCl $\quad$ 1000 H_2O $\quad$ 111 NaCl

1000 H_2O 88 KCl



Tutaj tylko wszystkie dwoiste solami

ale nie K_2SO_4 KCl wszystkie

i dodawać $MgSO_4$ lub $MgCl_2$

Jonu obecność Ca Na

[26°]

Oczywiście przeważnie przez prążenie kryształów (K_2SO_4) sól glauberi

ale wiele względnie odwrotną metodą rozpuszczania

Leonit $MgK_2(SO_4)_2\ 4H_2O$

Kainit $MgSO_4\ KCl\ 3H_2O$

Kieserit $MgSO_4\ H_2O$

Wyższe temperat. Langbeinit wyłącznie tylko $> 37°$ · $Mg_2K_2(SO_4)_3$

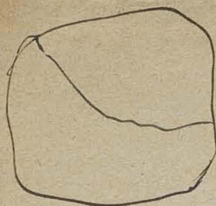
Loewit $> 43°$ $MgNa_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$

Hartsalz mieszanina kieseritu i KCl $> 70°$

Reichardtit $MgSO_4\ 7H_2O$ .. $< 47°$

Schönit $< 47.5°$

100 NaCl mol.
2.2 KCl
7.8 $MgCl_2$
3.8 $MgSO_4$
Ca



$$\Phi = \frac{n_1}{n_1+n_2}\mu_1 + \frac{n_2}{n_1+n_2}\mu_2$$

$\downarrow$

$= \mu_2'$ (pure)

$\mu_1 = \frac{\partial U}{\partial n_1}$ $\mu_2 = \frac{\partial U}{\partial n_2}$

$= u_1$? $= u_2$?

$$\delta Q = dU + A p\, dv = \theta\, dS$$

$$dU = \theta\, dS - A p\, dv$$

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial v}\right)_S$$

$$\Phi = U - \theta S + A p v$$

$$d\Phi = dU - S\, d\theta - \theta\, dS + A p\, dv + A v\, dp$$

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta}\right)_p$$

$$A v = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\theta$$

$$U = \Phi - \theta\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \theta}\right)_p - A p\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_\theta$$

$$c_p = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_p \qquad c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_v$$

$$c_p = \left(\frac{\delta Q}{d\theta}\right)_p = \theta\left(\frac{dS}{d\theta}\right)_p = -\theta\left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2}\right)_p$$

$$c_v = \theta\left(\frac{dS}{d\theta}\right)_v$$

$$= \theta\left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v\right]$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta dp$$

$$= \left[\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_v\right] d\theta + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\theta dv$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_v$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p d\theta + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_\theta dp = 0$$

$$dv = 0$$

$$dp = -\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

$$\left(\frac{dS}{d\theta}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)}$$

$$c_v = \theta\left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta^2} - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta\, \partial p}\;\frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p\, \partial \theta}}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}}\right]$$

$$c_p - c_v = \theta \cdot \frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial \theta\, \partial p}}{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}} = \theta\, \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)^2}{\frac{\partial v}{\partial p}}$$

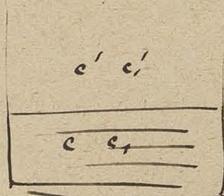
$$d\Phi = dU - S\, d\theta - \theta\, dS = A p\, dv - \delta Q$$

$$N_p = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_\theta = -\theta \frac{\partial^2 \phi}{\partial p \, \partial \theta}$$

$$N_v = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial v}\right) + \cancel{\frac{\partial S}{\partial \theta} \frac{\partial \theta}{\partial v}} = -\theta \frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \, \partial \theta}}{\frac{\partial^2 \phi}{\partial p^2}}$$

$v = f_n(\theta, p)$

$t°$	P	
6.8	664 atm.	665
11.7	691	684
14.2	671	682
22.0	716	725
26.0	746	735



Ad 103:

$$\frac{c'}{c} = e^{-\frac{\varphi'-\varphi}{RT}} \qquad \frac{c'}{c} = \frac{1-\frac{n_1'}{n'}}{1-\frac{n_1}{n}} = 1 + \frac{n_1 - n_1'}{n \; n'}$$

$$\frac{c_1'}{c_1} = e^{-\frac{\varphi_1'-\varphi_1}{RT}}$$

$$\frac{n_1'-n_1}{n' \; n} = \frac{\varphi'-\varphi}{RT} = \frac{1}{RT}\left[\cancel{\varphi'-\varphi_0} + \Delta\theta \frac{\partial(\varphi'-\varphi)_0}{\partial\theta}\right]$$

$$= \frac{\Delta\theta . r\omega}{RT^2}$$

$$\log \frac{c_1'}{c_1} = \frac{\varphi_1 - \varphi_1'}{RT}$$

I). $\Delta\theta = \frac{R\theta^2}{2\omega}\left(\frac{n_1'}{n'} - \frac{n_1}{n}\right)$

[illegible]

Wodat Mk. przyp.

II). $\frac{c_1'}{c_1} = fc.(p, \theta)$ Nernst' Verteilungssatz

---

Absorpcja: H_2O CO_2 | CO_2

n n_1 | n_1'

$v = 0$ $v_1 = 1$ $v_1' = +1$

$$\frac{c_1'=1}{c_1} = e^{-\frac{\varphi_1'-\varphi_1}{RT}} \qquad \log c_1 = \frac{\varphi_1'-\varphi_1}{RT} \qquad \frac{\partial \log c_1}{\partial p} = + \frac{\Delta V}{RT} = \frac{1}{p} \quad \left(\Delta V = \frac{RT}{p}\right)$$

$\therefore \log c_1 = \log p + \ldots$

$c_1 \sim p$

$$\therefore \frac{[redacted]}{c_1} = fc(T, p) \qquad \frac{\partial \log c_1}{\partial T} = -\frac{\Delta\varphi}{RT^2}$$

(Henry)

$d(\Sigma r\varphi) =$

$$\left[\frac{\partial u}{\partial p} - T\frac{\partial s}{\partial p} + v + p\frac{\partial v}{\partial p}\right]dp + \left[\frac{\partial u}{\partial T} - s - T\frac{\partial s}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right]d\theta$$

$$du - T\,ds - s\,d\theta + v\,dp + p\,dv$$

$$= dp\,\underbrace{\Sigma(r_1 v_1 + r_2 v_2 + \cdots)}_{\Delta V} - d\theta\,\underbrace{\Sigma(r_1 s_1 + r_2 s_2 + \cdots)}_{\theta\,\Delta\varphi}$$

130

$= f_{\kappa}(c)$ $\frac{\partial}{\partial t} = 0$

$\frac{p_w A}{p_w + p A} = \text{const}$ (

Krit. P.

Strauss-Pawlowski

Aceton	Äther	ϑ'	ber.
100%		234.4	
93.4		230.1	231.6
85.9		227.3	228.4
69.3		218.4	221.3
0		191.8	

CS_2	Äther	ϑ_k	
100		279.6	
97.4		275.1	277.3
88.1		262.3	269.2
71.4		240.9	253.3
0		191.8	

X. ZJAZD LEKARZY I PRZYRODNIKÓW POLSKICH

WE LWOWIE W. R. 1907.

SEKCYA ....

LWÓW D. ....

$P = p_1 + p_2 \qquad p_1 = n_1 \frac{HT}{V} \qquad p_2 = n_2 \frac{HT}{V}$

$= (n_1 + n_2) \frac{HT}{V}$

$S = n_1 s_1 + n_2 s_2 \qquad S_1 = c_1 \lg T + AR_1 \lg v_1$

~~$s_1 = \mu_1 S_1 = \mu_1 c_1 \lg T + AH \lg \frac{HT}{P} + AH \lg (n_1 + n_2)$~~

$= \lg \frac{1}{p_1} = \lg \frac{HT}{P}(n_1+n_2)$

$= \lg \frac{V}{n_1\mu_1 + n_2\mu_2} = \lg \frac{V}{n_1\mu_1} = \lg \frac{HT}{p_1 n_1} = \lg \frac{HT}{P} \frac{n_1+n_2}{n_1}$

$S = \sum n_1 [\gamma_1 \lg T + AH \lg \frac{HT}{P} - AH \lg c_1] \qquad A p_1 v_1 = A \frac{n_1}{n_1+n_2} P \frac{V}{n_1\mu_1}$

$\Phi = \sum n_1 \Big[\underbrace{\gamma_1 T + a_1 + A\frac{HT}{\mu_1} - \gamma_1 T \lg T - AHT \lg \frac{HT}{P}}_{\varphi_1} + AHT \lg c_1\Big] \qquad = A \frac{HT}{\mu_1}$

$= \sum n_1 [\varphi_1 + AHT \lg c_1]$

$c_1 = \frac{n_1}{N}$

$\delta\Phi = 0 \qquad \sum \delta n_1 [\varphi_1 + AHT \lg c_1] + \underbrace{\sum n_1 AHT \frac{\delta c_1}{c_1}}_{=0}$

$\delta c_1 = \frac{\delta n_1}{N}$

$\frac{\delta c_1}{c_1} = \frac{\delta n_1}{n_1}$

$\nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 + \cdots + AHT \lg c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = 0$

$c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots = f(\varphi, T) = e^{-\frac{b}{T}} \left(\frac{T}{P}\right)^{\nu_1+\nu_2+\cdots} T^c \quad // c=0$

$= e^{-\frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \cdots}{T}}$

$c = \nu_1 \gamma_1 + \nu_2 \gamma_2 + \cdots$

$b = \frac{\nu_1 a_1 + \nu_2 a_2 + \cdots}{AH}$

$\delta\varphi = dU = u_1 dn_1 + u_2 dn_2 = (\gamma_1 T + a_1) dn_1 + (\gamma_2 T + a_2) dn_2 + \cdots$

$= ~~T(\gamma_1 \nu_1 + \cdots)~~ + a_1 \nu_1 + \cdots$

$L = AHb \qquad b = \frac{L}{AH}$

$$dp = \frac{\left(\frac{c''}{c'} - 1\right) T \varphi' dc'}{\sigma_1 + c''\sigma_2}$$

H_2O - N. Mittel 64° U
205° O

$$dc'' = \frac{\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{c'\sigma_2}}{\frac{1}{\sigma_1} + \frac{1}{c''\sigma_2}} \frac{\varphi'}{\varphi''} dc'$$

Isobaten 24°5

Helmholtza teorja — Dla ogniw odwracalnych

~~Jak~~ Jaka zależy E od zjawisk chemicznych, tym czasem nie rozstrzygamy, tylko wiemy że E

zależne od temp.

$$ME_1 - \mathcal{Q} = q_1$$

przy temp. T_1 — E_1 — ilość M przepływa — ME_1 — ciepło pochł. q_1

przy temp. T_2 — E_2 — odwrotnie — ME_2 — poprzednio — q_2

---

całkowita praca $M(E_1 - E_2)$

$$\frac{M(E_1-E_2)}{} = \frac{T_1-T_2}{T_1}\,(q_1)$$

$$M\,dE = \frac{dT}{T}(ME_1 - \mathcal{Q})$$

$$E = \frac{\mathcal{Q}}{M} + T\frac{dE}{dT} \qquad q = M\frac{dE}{dT}T$$

Podamy dowód doświadczalny Czapskiego i nowszymi dokładne Jahna np

~~$ZnSO_4 + 100\,q \mid CuSO_4 + 100\,q$ | 0.000034 | + 0.86 Volt~~ zmal.

Pb | $Pb(NO_3)_2$ || $Ag_2(NO_3)_2$ | Ag_2

pro 1 gramorównoważnik Pb = 206.4 g — $\vartheta = 0°$

ciepło przechodzi = EM = 42872 cal

chemiczne ciepło 50900

zatem tylko 84% zamienia się na el.

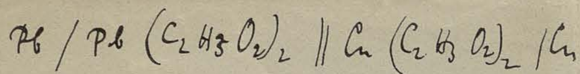
zatem − 8028 cal mniej zamienia się w elektr.

więc $\dfrac{dE}{dT} = \dfrac{8028 \cdot 42 \cdot 10^6 \cdot 10^{-8}}{273 \cdot 96000 \cdot 10^{-1}} = -\dfrac{4{\cdot}2 \cdot 8{\cdot}028}{273 \cdot 96 \cdot 2} = -0{\cdot}000646$ Volts

1 Volt = 10^8

1 Coulomb = 10^{-1}

podczas gdy obserwow. = −0·000632



$Pb / Pb(C_2H_3O_2)_2 \,||\, Cu(C_2H_3O_2)_2 / Cu$ — Takie ogniwa [illegible]

$EM = 21684$

$\varphi = 17533$

$\rho = +\ 4151$ cal $\frac{dE}{dT} = +0{\cdot}000394$ Volt

obserwowano : $+0{\cdot}000385$ V

więc 20% wynika [illegible] —

Reguła Thomsona często sprawdzona jeżeli $\frac{dE}{dT}$ mała

np. $ZnSO_4 / CuSO_4$ $\frac{dE}{dT} = +0{\cdot}000034$ V

Clark : $Zn / ZnSO_4 \,||\, Hg_2SO_4 / Hg_2$ $E = 1{\cdot}4336$ Volt

$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}00117$

Weston : $Cd / CdSO_4 \,||\, Hg_2SO_4 / Hg_2$

0° .. 1·02551 Volt

$\frac{dE}{dT} = -0{\cdot}00001315$

Z czego pochodzi to ciepło pobrane ? Według Jahna hipoteza bardzo prawdopodobna = ciepło Peltiera.

[illegible]

con.	[illegible]
p	p_1

[illegible]

$$n\,HT \lg \frac{p}{p_1}$$

$$-(1-n)\,HT \lg \frac{p}{p_1} = (2n-1)\,HT \lg \frac{p}{p_1} = \varepsilon . E$$

$$E = \frac{u-v}{u+v}\,\frac{HT}{\varepsilon} \lg \frac{p}{p_1}$$

conc roz.

1). $Ag \mid AgNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$ $E = 0{\cdot}0002\ T \lg \left(\frac{p}{p_1}\right)$

2). Amalg.

134

KCl	$(\frac{1}{2})BaCl_2$	H_2SO_4	$(\frac{1}{3})SbCl_3$
NaCl	$SrCl_2$	$CuSO_4$	
NH_4Cl	$CaCl_2$	$CaSO_4$	
LiCl	$MgCl_2$	$FeSO_4$	
KBr	$ZnCl_2$	K_2CO_3	
KJ	$MnCl_2$		
KNO_3	$BaBr_2$	$(COOK)_2$	
KOH	CaJ_2		
CH_3COOH	$Ca(NO_3)_2$		
+ dobre elektr.	++ −−		+++ −−−

N wodór = ~~1/0.0009~~ = 7.10[23]

$20 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{3} = \frac{14 \cdot 4 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-19}}{0.0013}(U+V)$

$10^{-2} = \frac{64.0 \cdot 10^{0}}{0.0013}(U+V)$

$= 5 \cdot 10^{4}$

$(U+V) = \frac{1}{5}10^{-6}$

1 litr.

m = ilość gramodrobin (gramojonów) elektrycznych na 1 litr wody $= \frac{vM}{1000}$

U V prędkości wszystkie

α = stosunek ~~drob.~~ drob. / wszystkich poszczególnych drobin = jonów (elektronów) wolnych / wszystkich jonów

ε = ładunek elementarny

roztwór posiadający 1 gramodrobinę na 1 litr wody

$\mu = \alpha \cdot N(U+V)\varepsilon$

N = liczba drobin w 1 gr. dr.

$\frac{\mu}{\mu_1} = \alpha(U+V) \cdot N \cdot 1.6 \cdot 10^{-20} / 10^{3}$

$= 7 \cdot 10^{23}$

$= \alpha(U+V) \cdot 7 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-20} / 10^{-3} = 7 \cdot 10^{6}$

w tkwezych mierniczych

$k = \varepsilon m \alpha (U+V) \cdot \frac{14 \cdot 4 \cdot 10^{19}}{0.0013}$

$\frac{k}{m}$ = przewodnictwo molekularne albo raczej równoważne $= \mu = \varepsilon\alpha(U+V)$

$= \alpha(u+v)$

a przy spadku $\frac{1\,Volt}{1\,cm} = \frac{U}{7} 10^{-3}$; $\frac{U}{7 \cdot 10^{8}}$ czyli rzeczy. prędkości

$= \alpha \times$ suma prędkości jonów

dla roztworów normalnych $= \frac{1\,gr\,dr.}{1\,litr}$

α	silne kwasy	0.96 − 0.6
	silne zasady	0.92 − 0.8
	słabe kwasy	0.25 − 0.0
	" zasady	0.04 − 0.0
	nieprzewodniki	0.0

ilość drob. przed N

dysocjuje n

każda na jony v

$i = \frac{N-n+vn}{N}$

$\alpha = \frac{nv}{Nv}$

$= 1+(v-1)\frac{n}{N}$

$= 1+(v-1)\alpha$

$i = 1+(v-1)\alpha$

$\alpha = \frac{i-1}{v-1}$

w przekroju gdy $\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{cm}}$

1 gr drobin na 1 l

zatem 10^{-3} gr drob na 1cm

$= 10^{-3} \cdot 7 \cdot 20^{23}$ dr.

$$\mu = 10^{-3} \cdot 7 \cdot 20^{23} \cdot 10^{-20} \cdot (u+v)\alpha$$

96.500.

$\frac{1 \text{ Volt}}{\text{cm}}$

10.630

10^4 Coul

$= 10^5$ (em)

$$\mu = 7 \cdot (u+v)\alpha$$

$$\frac{\mu}{\mu_{Hg}} = 7 \cdot 10^{-5} (u+v)\alpha$$

Dysocy. elektr. analogiczna w pewnym stopniu do dys. gazów

Mieliśmy n. p. $N_2O_4 = NO_2 + NO_2$

$$J_2 = J + J$$

Tak tutaj : ~~$Cu SO_4 = Cu + SO_4$~~

$$KCl = K + Cl$$

$$\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = 1 \quad \nu_3 = 1 \qquad \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 1$$

gdyby także rozpuszczalnik inny gaz niezmienny n_0

$$c_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2 + n_0}$$

$$c_2 = \frac{n_2}{n_0}$$

$$c_0 = \frac{n_0}{n_1 + n_2 + n_0}$$

$$\frac{c_1^2}{c_2} = D\left(\frac{T}{p}\right) c^{\frac{1}{T}}$$

Gdyby to był gaz to odpowiednia formułka : $\frac{h_2 h_3}{h_1} = D\left(\frac{T}{p}\right) c^{\frac{1}{T}}$

więc przy danej temperaturze : $\frac{h_2 h_3}{h_1} = const$

Teraz : udowodniliśmy analogię roztworów z gazami, ~~w~~ ciśnienia osmot. i t. d.

Więc ogólnie będzie się też stosować ta sama formułka $\frac{h_2 h_3}{h} = const,$

Co jest ~~ofta~~ szczególnym przykładem ogólniejszego chemicznego prawa działania mas

(Guldberg & Waage).

Tutaj $h_2 = h_3 = \alpha$ ~~N~~ $= \alpha \frac{N}{\cancel{N}}$ = ilość gramodrobin w litrze $= \frac{n\nu}{N_0}$

$h_1 = (1-\alpha)$ ~~N~~ $= \frac{N-n}{N_0}$ zatem

$$\frac{n^2\nu^2}{N_0^2} \frac{N_0}{N-n} = \frac{\alpha^2 N^2 \nu^2}{N_0 \, N(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \frac{\nu^2 N}{N_0} = const$$

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} c = const$$

$$\frac{\alpha^2 \cancel{N}}{1-\alpha} = const$$

albo także nazywając V objętość zawierającą jedną gramdrob.

$$V = \frac{1}{n}$$

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha) V} = const \quad \text{a wstawiając} \quad \alpha = \frac{\mu}{\mu_\infty} :$$

$$\frac{\mu_1^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_1)} V_1 = \frac{\mu_2^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_2)} V_2$$

z tego $\mu_\infty = \ldots$

$$\frac{\mu^2}{\mu_\infty(\mu_\infty - \mu) V} = const \quad \text{(Ostwald's Verdünnungsgesetz)}$$

obliczywszy sobie const i μ_∞ z ~~jednego~~ dwóch doświadczeń, można potem

obliczyć μ dla dowolnego rozcieńczenia (V)

N.p. kwas chlorooctowy

$C^{H_2}_{Cl}COOH \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{CH_2Cl\,COO}$ przy temp. 14°:

V	μ	$\frac{\mu}{\mu_\infty} = \alpha$ zaobs.	obliczone z V
20	51.6	0.166	0.163
205	132	0.423	0.43
408	170	0.547	0.543
2060		0.806	0.801
4080		0.881	0.88
10100		0.948	0.944
20700		0.963	0.971
∞		1	1

Co prawda że taka zgodność dośw. i formułki jest zupełnie nadzwyczajna.

Wogóle dobrze zgadzają się kwasy i zasady słabe, nieorganiczne i organiczne, gorzej silne i silnie dysocyowane gdzie także tendencya „odstępstwa" oczywiście stosuje się ściśle też tylko do dwu jonowych (gdzie zasada jednowartościowa)

Wogóle więc widzimy świetną zgodność tych teoryi z doświadczeniem i doniosłą wartość dla teoryi.

Ciekawa rzecz czemu właśnie woda ma właściwość działać tak dysocyująco na sole etc.

Także inne ciecze n.p. H-COOH kwas mrówkowy

Carrara: ażeby JK osiągnął stopień dysocyacyi 0.82 potrzeba rozpuszczenia:

42 l. H_2O lub 436 l. CH_3OH (wysk. metyl.) lub 512 $(CH_3)_2CO$ (Aceton)

Nernst wskazał że zgadza się iż to jest w związku ze stałemi dielektrycznemi woda pod tym względem też zupełnie anomalna:

$D=\left(\frac{n_1}{n}\right)^2$ długość fal elektr. n.p. w powietrzu 36 cm, H_2O 4

$\left(\frac{36}{4}\right)^2=81$

	H_2O	$HCOOH$	CH_3OH	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CO$	CCl_3H	$(C_2H_5)_2O$
K	81	58.5	33.2	25.0	20.7	4.9	4.4

~~Ogniwa koncentracyjne~~

więc jeśli $v_1 = v_2$ =

$$E = \frac{0.0000866}{w} T \left(\lg \frac{P_1}{P_2} - \lg \frac{p_1}{p_2} \right) F$$

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = \lg \frac{\alpha_1 \kappa_1}{\alpha_2 \kappa_2}$$

1). Zależność od p_1 p_2 Biorąc 1 jako Zn, 2 jako Cu otrzymamy E dodatnie

zatem niezależność od istoty zasady jeśli koncentracya ta sama

$Zn / ZnSO_4 / CuSO_4 / Cu$ 1.096 Volt

$Zn(C_2H_3O_2)_2 / Cu(C_2H_3O_2)_2$ 1.104 " z tego wynika

Jeśli się powiększa n_1 = concentr $ZnSO_4$ a zmniejsza $CuSO_4$ to Emusi się zmniejszyć

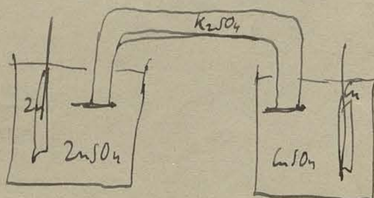
więc $\lg \frac{P_1}{P_2} = \frac{2}{273 \cdot 0.0000866} = \frac{2}{0.024} = 84$

wobec tego zwykłe różnice koncentracyj mało znaczą

jeśli np. $n_1 : n_2 = 1 : 1000$ to różnica $\frac{3 \cdot 2.3}{1} = 7$ wobec 84 $= 9\%$

Dowolny jednak n_2 ($CuSO_4$) tak można zrobić, że nawet znak się zmieni

że Cu będzie − Zn będzie + biegunem



Wylewamy $CuSO_4$ i zastępujemy wodą (do której można KCN aby wyciągnąć jony Cu $= Cu(CN)_2$

Nernst Atomaczy mechanizm ~~[illegible]~~ działania ogniw galw. na podst. teorji osmotycznej:

ciśnienie osmot. tak jak gazu

sole się rozpuszczają podobnie jak wyparowują

Podobnież i metale, tylko że iony przy tem powstają w elektrolicie między [illegible]

(n.p. Zn w roztworze H_2SO_4)

przy tem różne metale różną „prężność roztwórczą"

Np. kawał Fe włożony do $CuSO_4$: wydzieli się Cu rozpuści się Fe, to ostatni zatem musi mieć większą prężność roztw.

Zn wypędza H

Np. Daniell:

Zn większą prężność roztw. w $ZnSO_4$, niż Cu w $CuSO_4$; zatem wysyła więcej + iony

to znaczy że same wydają równie siebie —

Jaka działalność tego?

Praca która wykonana zostanie przy tem proc.?

Analogicznie do $\int p\,dv$

$pV = nHT$

$pv = HT$ / v = objętość jednej gramo drobiny

po prostu

$$\int_1^2 p\,dv = HT\log\frac{p_1}{p_2} = \overset{+}{w}.96540.10^{-1}.E$$

(wartościowość)

$$H = \frac{10^6 . 28}{0.00125 . 273} =$$

$$H = 8.22.10^7$$

$$E = \frac{8.22.10^7 . 1.10^{-8}}{96540.10^{-1}.w.}T\log\frac{p_1}{p_2} = 0.0000866\frac{T}{w}\log\frac{p_1}{p_2}\ \text{(Volt)}$$

$$= 0.0002\frac{T}{w}\,{}^{10}\log\frac{p_1}{p_2}\ \text{(Volt)}$$

więc np. ogniwo Daniella

$\Sigma_1 = M_1 / M_1S$

$\Sigma_2 = M_1S / M_2S$ bardzo mało można zaniedbać

$\Sigma_3 = M_2S / M_3$

$$E = 0.0000866\,T\left[\frac{1}{w_1}\log\frac{P_1}{p_1} - \frac{1}{w_2}\log\frac{P_2}{p_2}\right]$$

Maszyna pędzona prężnością roztwórczą

137

Kombinując teraz różne metale w odpowiednich roztworach można otrzymać szereg wartości P — przyczem jednak tylko stosunek wzajemny będzie oznaczony

Do oznaczenia bezwzględnych wartości użył jednak Ostwald Hg zapomocą elektrokapilarnych

w którym obliczył $P_{Hg} = 0{\cdot}223 . 10^{-32}$

z tego $E = 0{\cdot}0002 \frac{T}{w} \log P$

według Wilsmora Z. phys. Ch. 35 p. 291 wygląda H:

	wart.	P			
Mg	2	$0{\cdot}115 . 10^{44}$	+ 1·239	+ 1·491 (?)	252
Zn	2	$1{\cdot}786 . 10^{19}$	0·524	+ 0·770	246
Cd	2	$0{\cdot}599 . 10^{7}$	0·162	0·420	258
Fe	2	$1{\cdot}068 . 10^{4}$	0·093	0·340	247
Pb	2	$1{\cdot}950 . 10^{-2}$	− 0·080	0·148 / H = 0	228
Cu	2	$2{\cdot}228 . 10^{-19}$	− 0·580	− 0·329	251
Hg	1	$0{\cdot}223 . 10^{-32}$	− 0·980	− 0·750	230
Ag	1	$0{\cdot}223 . 10^{-33}$	− 1·055	− 0·771	284
Pt			− 1·140	− 0·863	277

także inne jonów

Z tego wzoru otrzymać można bezpośrednio E dla kombinacji dwóch metali w odpowiednich roztworach (np. normalnych)

Np. Zn − Cu
0·524
0·580
1·104

~~Cd − Hg 0·162 0·980 1·142~~

Zn − Hg (Clark) SO_4 SO_4
0·524
0·980
1·504

faktycznie 1·434

~~Np. ...~~

~~... koncentracyjne ...~~

Zależność także od koncentr. roztw. np.

$$\left(\begin{array}{l} Cu \mid CuSO_4 \parallel ZnSO_4 \mid Zn \\ Cu \mid CuSO_4 \parallel ZnSO_4 \mid Zn \end{array}\right.$$
rozc.

− / +

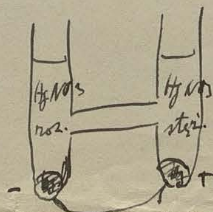
dopóki różne stężenie różnica potencyałów = 0 gdy np. Cu rozpuścić to

siła byłaby równa $= 0{\cdot}0002\, T \log \frac{k_1}{k_2}$

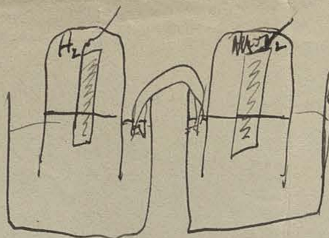
w gółe słabe

kiedyż jednak komplikacye z powodu różnej prędkości wędrowania jonów

prościej np. tak:



Ogniwa gazowe n.p.



w jednem H_2

w drugiem N_2 z śladami H_2

właściwie także tylko koncentracyjne z wodorem jako elekt.

lepiej jeśli Pt - czerń

Inny rodzaj H_2 - O_2 1'08 Volt przy ciśnieniu atmosf., niezależnie od istoty elektrolitu. Zwiększa się z ciśnieniem. W zgodności z teoryą

Wogóle każdy proces chemiczny jeśli uda się rozdzielić stadya jego na różne miejscowości.

Problem Ostwalda: elektr. z węgla.

Albo wprost albo też ogniwo gazowe (gaz) (powietrze)

Ogniwa nietrwałe = także jeśli występuje polaryzacya

$Zn \mid H_2SO_4 \mid Pt$ wydziela się H_2 który w odwrotnym kierunku działa

to samo przy elektrolizie

Zapobiedz można temu np przez dodawanie odpowiednich depolaryzatorów

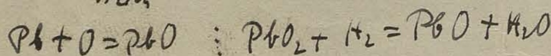
Np. HNO_3 albo H_2CrO_4

podobnie MnO_2 (Bunsena) Np. $Zn \mid NH_4Cl \mid MnO_2 \mid C$ (Leclanché)

lub PbO_2

$Pb \mid_{H_2SO_4} \mid PbO_2$ Akumulatory

Planté 1859–1879
Faure 1880

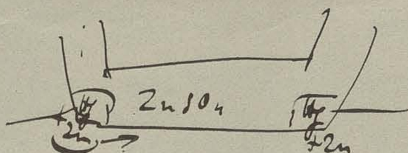


$Pb + O = PbO$; $PbO_2 + H_2 = PbO + H_2O$ } [illegible] inni tworzą [illegible] w inny sposób

Nabijanie: $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ $PbO + O = PbO_2$

Strata energii około 15% głównie wskutek zmiany koncentracyi

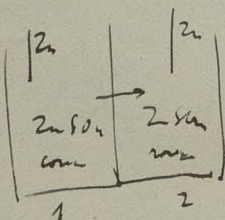
Amalgamy



$E = 0.0000866\ T \lg \frac{c_2}{c_1}$

	c	c_1	E obl.	obs.	T
$ZnSO_4$	0.00336	0.000113	0.0410	0.0419	11.6
	228	608	445	474	12.4
	"	"	519	520	60.0°
$CuSO_4$	0.000387	0.0000587	0.0176	0.0181	17.3

Elektromot. siła na granicy dwóch roztworów o różnej koncentracyi:



$\alpha \lg \frac{P}{p_1} - \lg \frac{P}{p_2} +$

przenos. (ZnSO₄) : $m \lg \frac{p_1}{p_2} + (1-m) \lg \frac{p_2}{p_1}$

1 gramorównoważnik

$= (2m-1) \lg \frac{p_1}{p_2} =$

$= \left(\frac{2u}{u+v} - 1\right) \lg \cdots = \frac{u-v}{u+v} \lg \frac{p_1}{p_2}$

$\alpha \left(\lg \frac{p_2}{p_1} - \frac{u-v}{u+v} \lg \frac{p_2}{p_1} \right)$

§16). In den vorhergehenden Abschnitten haben wir (auf Grund molekular kinetischer Betrachtungen) eine Reihe von Folgerungen abgeleitet, welche

~~$\delta Q = M\,dx + N\,dP$~~ $= \frac{\partial U}{\partial x}dx + \frac{\partial U}{\partial P}dP + Ap\frac{\partial v}{\partial x}dx +$ ~~[illegible]~~

$\frac{\partial v}{\partial x} \to (s-\sigma)$

~~$M = T\frac{\partial S}{\partial x}$ $\quad N = T\frac{\partial S}{\partial P} = T\,\partial$~~

~~$\frac{\partial S}{\partial P} = \frac{\partial S}{\partial x}\frac{dx}{dP} + \frac{\partial S}{\partial T}\frac{dT}{dP}$~~

~~$\delta Q = r\,dx + T\,dP\left[\frac{r}{T}\frac{dx}{dP} + \left(\frac{c}{T} - \frac{xr}{T^2}\right)\frac{dT}{dP}\right]$~~

$\frac{M}{T} = \frac{\partial S}{\partial x} \qquad \frac{N}{T} = \frac{\partial S}{\partial P}$

$M = \frac{\partial U}{\partial x} + AP(s-\sigma) = T\frac{\partial S}{\partial x}$

$N = \frac{\partial U}{\partial P} \qquad = T\frac{\partial S}{\partial P}$

$A(s-\sigma) = \frac{dT}{dP}\frac{M}{T} -$

$\frac{x(H-C)+C}{\frac{dP}{dT}}$

140

$\frac{311}{760} \cdot 7 \cdot 231$

1617

8808
2085
0893

4928
0893
4035

$9.3 \cdot 600 \cdot 42.$

$\frac{9.1}{760} \cdot 0.0012 93 \cdot 600 \cdot 42.10^6$

$9.5 \cdot 600 \cdot 42.$

$57 \cdot 4.2$
228
114
239

$dw = 42.0.462$
1848
924
19.4

$\left[c. + \frac{r}{760}\frac{dP}{dT} 0.62\right]\frac{dT}{T} + A\frac{R}{v}\frac{dv}{v}$

$R\frac{dT}{v} - R\frac{T}{v^2}dv$

$v = \frac{RT}{p}$

0.3
0.23
0.53 = 0.23

0.2358

$r = AT\frac{dp}{dT}s$

$\lg s = \lg r - \lg T\frac{dp}{dT}$

$\frac{1}{s}\frac{ds}{dt} = \frac{1}{r}\frac{dr}{dt} - \frac{1}{T} - \frac{1}{\frac{dp}{dt}}\frac{d^2p}{dt^2}$

Podwyższenie

Barczewskiego (~~lub innej oddalenie~~)

Ludwik Ferd. Bykowski III | stypend. 420 K Matczyński | + 6 nauczyciel ziemski 3 ros. przyrodnicy zwol.

$\times$

4 sekcj.	2 sek. 1 znak
7 sek. 1 znak.	5 sek. 2 znak

(Nussbaum priv. prac w Tyginie)

$$H - C \quad - \frac{dr}{dt} = A\left[\frac{d}{dt}(sP) + P\frac{ds}{dt}\right]$$

$$\frac{dr}{dt} + \frac{r}{T}$$

$$r = AT\frac{d}{dt}sP$$

$$= AT\left(s\frac{dP}{dt} + P\frac{ds}{dt}\right)$$

Tego samego sposobu używa się n.p. w chemii do destylowania różnych substancyj, które przy zwykłej temperaturze wrzenia się rozkładają

Odwrotnie przez przepuszczanie pary ogrzewa się do temp. kondensacyi.

Zastosowanie w meteorologii   Jak tworzy się deszcz?

(Dalton)

Gas będący w styczności z cieczą tyle pary pochłonie jakgdyby była próżnia.

Jeśli więcej pary ~~to się~~ niż właśnie odpowiada temperaturze, to nastąpi kondensacya. tyle H_2O że ciśnienie cząstkowe pary będzie

Np. powietrze 0° może zawierać aż do 4.5 mm H_2O

Gazy mieszane $p = p_1 + p_2$ $p_1 v_1 = R_1 \theta$ $v_1 = \frac{1}{\rho_1} = \frac{V}{m_1}$

$p_2 v_2 = R_2 \theta$ $v_2 = \frac{1}{\rho_2} = \frac{V}{m_2}$

$$p = \frac{R_1 m_1 + R_2 m_2}{V}\theta = \left(\frac{R_1}{\rho_1} + \frac{R_2}{\rho_2}\right)\theta$$

Np. $p = 760$ $R_1 \sim \frac{1}{18}$ O_2 32

$p_1 = 4.5$ N_2 28

$p_2 = 755.5$ $\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{m_1}{m_2} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{R_2 p_1}{R_1 p_2}$ $R_2 \sim \frac{1}{29}$

$= \frac{18}{29} \cdot \frac{4.5}{755.5} =$ ~~[illegible]~~

$= 0.37\%$

Ij. Dążymy na to że następuje mieszanie (oziębienie powietrza przez)   Np. nasycone wilgotne pow. 5° i 15° (t_1, t_2)

powstanie 10°?

Co najwyżej mogłoby zatem się skondensować:

$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{R_2 p_1}{R_1 p_2}$ $\frac{\rho_1 + \rho_2}{\rho_2} = \frac{R_1 p_2 + R_2 p_1}{R_1 p_2}$ $\frac{\rho_2}{\rho} = \frac{R_1 p_2}{R_1 p_2 + R_2 p_1}$

~~$\rho_1 c_1 + \rho_2 c_2 (t - t_1) + \rho_1' c_1 + \rho_2' c_2 \frac{p_5 + p_{15}}{2} - p_{10}$~~

$\rho_2 = 0.00037 \cdot 0.00129$

74

333

4.8 gr pro 1 m³

wogóle liczby tak się układają ~~i~~ postaciom

$P_{15} = 12.7$

$P_5 = 6.5$

19.2

$P_{10} = 9.1$

Δt

$c_{pow}(t-10) = r\,\frac{(19.2 - 2P)}{760}\cdot 0.62$

$= \frac{537}{760}\cdot 0.62\left(1 - \frac{2dP}{dt}\Delta T\right)$ 0.7

$\Delta T = \frac{\frac{537}{760}\cdot 0.62}{1.4\cdot\frac{537}{760}\,0.62 + c}$

$= \frac{1}{1.4 + \frac{760\cdot 0.24}{537\cdot 0.62}}$

$= \frac{1}{2}^\circ$

$\Delta P = 0.35$

$19.2 - 18.2 = 1.0$ więc Kondensacya bardzo nieznaczna bo koło

$\frac{10}{760}\cdot 0.62\cdot 0.00129$ gr pro 1 m^3

$=$ koło gr na 1 m^3

Ciśnienie na 1 cm^2 wynosi 1 kg (zatem 1 m^3 powietrza) więc gdyby cała

$c(10-\Delta t) + r\left(\frac{P_{15}+P_5}{2} - P\right) = 0$

$c(10-\Delta t) + r\left(0.5 - \frac{dp}{dt}\Delta t\right) = 0$

$\Delta t = \frac{0.5\,r + 10c}{c + r\frac{dP}{dt}}$

atmosfera w tym sposób przez była nasycona to by dopiero powstał opad 10 mm więc w najczystszym przy grubości chmur 1 km można tylko 1 mm

II). Tymczasem rozprężenie adiabatyczne

Q przy rozprężaniu adiab.: $= \frac{R\theta_0}{k-1}\left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}}\right] = r\,dx$

N. p. podniesienie się warstwy gazu o 1000 m ciśnienie 100 mm

$\frac{R\theta_0}{k-1}\left[1 - \left(1 - \frac{100}{760}\right)^{\frac{2}{7}}\right] = R\theta_0\,\frac{2}{7}\,\frac{100}{760}$

$dx = \frac{10^6 \quad 2\cdot 100}{0.00129\cdot 7\cdot 760\cdot 42\cdot 10^6\cdot 537} = \frac{1}{80}$ gr. pro kg powietrza

0.01 $\quad$ 160000

142

$10^6 : 3434 = 292$

314
5

$\frac{562 \cdot 273}{366}$

$1534 : 366 = 419$

70
33

198

$221 : 127.6 = 173$

93
4

$\left(\frac{273}{366}\right)^2 = \frac{273 \cdot 273}{366^2}$

$\left(\frac{91}{122}\right)^2$ $\frac{3 \cdot 91 \cdot 92}{4 \cdot 42 \cdot 124}$ 23

$69 : 124$

$\frac{69}{124} \cdot \frac{276}{31}$ 69

$\frac{68.70}{31}$

$476 : 31 = 15.$
166

$\frac{69}{124} \cdot 139$

$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial v} dv$

~~$= (C_p + [illegible]) dT + \left[AT\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) - [illegible]\right] dv$~~

$= C_v\, dT +$

$U = \left(C_p - A p \frac{\partial v}{\partial T}\right) dT + \left[- AT\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right) - A p \frac{\partial v}{\partial p}\right] dp$

$= C_p\, dT - AT \frac{\partial v}{\partial T} - A p\, dv$

Wido

Obniżenie temperatury: $\frac{\theta_1}{\theta_0} = \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}$

$$\theta_1 - \theta_0 = \theta_0\left[1-\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}\right]$$

Praca wykonana przez gaz: $\frac{p_0 v_0}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}\right] =$ ~~$\frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}\right]$~~

to poszło częściowo na pracę zewnętrzną: $p_1(v_1 - v_0) = p_1 v_1\left[1-\frac{v_0}{v_1}\right]$

częściowo na ~~zmniejszenie energii wewnętrznej~~ energię kinetyczną ~~oziębienie gazu~~: ~~$U_1 - U_0 = c_v(\theta_1 - \theta_0) = \frac{1}{k-1}\frac{p_0 v_0}{\theta_0}\theta_0\left[1-\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1}\right]$~~

~~$C_p - C_v = AR$~~

~~$k-1$~~ $C_v = \frac{AR}{k-1}$

$$\frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1-\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{k-1} - (k-1)\left(1-\frac{v_0}{v_1}\right)\right]$$

$$= \frac{p_1 v_1}{k-1}\left[2-k - v\right.$$

$$\frac{v_0}{v_1} = 1 + \Delta$$

$$\frac{p_1 v_1}{k-1}\left[1-(1+(k-1)\Delta + \dots\right] + (k-1)\Delta\Big]$$

Wiele węgla maszyna parowa zjadałaby na 1 HP. gdyby spalanie doskonałe

$736 : 42 = 175$
316
22

1 g. C ... 8.000 cal.

$1\ HP. = \frac{736 \cdot 10^7}{42 \cdot 10^6} = 175$ cal

$\frac{175}{8.000} \cdot 60 \cdot 60$ na godzinę $= \frac{175 \cdot 36}{80} = \frac{3 \cdot 5 \cdot 18}{8}$ lub $\frac{175 \cdot 9}{20} = \frac{1575}{20} = 78{\cdot}8$ g/C

więc na dzień tylko 78.8 · 24 = 1891 (79 · 2 = 158, 316) 1·9 kg węgla | ów wskaźnik dochodzi podgórz:

Jeśli Meteor n.p. 1 kg żelaza spada na ziemię $X = g\, m \frac{a^2}{r^2}$

$m \frac{v^2}{2} = g\, m \frac{a^2}{r}$

$v^2 = 2g \frac{a^2}{a} = 2ga$

$v = \sqrt{2ga} = 10$ km $= 10^6$ ‖ $\varepsilon = m \cdot \frac{10^{12}}{2}$

---

ogrzeje się do temperatury: $\frac{\varepsilon}{c\,m} = \frac{1}{c} \frac{10^{12}}{2 \cdot 42 \cdot 10^6} = \frac{10^6}{9{\cdot}2} = 10^5$

c żelaza $= 0{\cdot}11$

Strzelanie do pancerzy żelaznych $v = 500$ m $= 5 \cdot 10^4$

$\theta = \frac{25 \cdot 10^8}{2 \cdot 42 \cdot 10^6 \cdot 0{\cdot}11} = \frac{25 \cdot 10^2}{9{\cdot}2} = 270°C$

Ołowiane kule $c = 0{\cdot}032$

punkt topliwości: $\theta = 326$

Rtęciospad, temperatura? $c_{H_2} = 0{.}034$

podczas gdy woda ogrzewałaby się o 424 m na 1°

to rtęć $424 \cdot 0{.}034 = 14$

na 14 m o 1° (doświadcz.!

~~$m\frac{d^2x}{dt^2} = -\frac{\alpha}{x^2}$~~

~~$m\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = +\frac{\alpha}{x} + c$~~

~~$\frac{m\,dx}{\sqrt{\frac{\alpha}{x}+c}} = dt$~~

$\frac{\alpha}{x}+c = y$

$\frac{\alpha}{x} = y - c$

$x = \frac{y-c}{\alpha}$

$-\frac{\alpha}{x^2}dx = dy$

$dx = -\frac{x^2}{a}dy$

$dx = (y-c)^2 dy$

$\frac{1}{x} = y$ $x = \frac{1}{y}$ $dx = -\frac{1}{y^2}dy$

~~$\int \frac{dy}{y^2\sqrt{y+\beta}} =$~~

$\frac{(y-c)^2}{\sqrt{y}}dy$

$1m = \frac{2\pi}{2}$

$r = 10^7 \cdot \frac{2}{\pi}$

$2 : 3\frac{1}{7}$

$= 2 : \frac{22}{7} =$

$= \frac{7}{11} = 636$

$r = 6.360$ km

Jeżeli meteor spada na ziemię

$m\frac{d^2x}{dt^2} = -m\frac{k}{x^2}$

$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = +\frac{2k}{x} + \text{const}$ Jeżeli $= 0$ dla $x = \infty$

$\frac{dx}{dt} = \frac{\sqrt{2k}}{\sqrt{x}}$

$\sqrt{x}\,dx = k\,dt$

$\frac{2}{3}\sqrt{x^3} = kt + \text{const}$

$mg : z = \frac{1}{a^2} : \frac{1}{x^2}$

$z = mg\frac{a^2}{x^2}$

$k = g a^2$

$= 9{.}8 \cdot [6.360]^2$

$V = \sqrt{9{.}8 \cdot [6.360]^2 \cdot 1060} = \sqrt{6\,2|3|0|0\,00|00} = \sqrt{124|00|00|00} = 11 \frac{km}{sec}$

Słońce: $M = 2 \cdot 10^{33}$ gr | $A = 6{\cdot}9 \cdot 10^{10}$ cm | $\frac{4}{3} a^3 \pi \cdot 5{\cdot}6 = \frac{4}{3} \cdot 5{\cdot}6 \cdot 10^{7} \cdot 2 \cdot 100$

$[6{\cdot}36 \cdot 10^{6}]^2$

$$G = \frac{2 \cdot 10^{33} \cdot 980 \cdot (6{\cdot}36)^2 \cdot 10^{12}}{\frac{8}{3} \cdot 5{\cdot}6 \cdot (6{\cdot}36)^2 \cdot 10^{19} \cdot (6{\cdot}9)^2 \cdot 10^{20} \cdot 10^{2}} = \frac{6 \cdot 10^{4}}{8 \cdot 5{\cdot}6 \cdot (6{\cdot}9)^2} \cdot 980$$

$$\frac{3}{4 \cdot 5{\cdot}4 \cdot 50} = \frac{1}{1{\cdot}8 \cdot 200} = \frac{1000}{36} = 27$$

Meteor spadający na słońce grzeje 27 razy tyle jak na ziemi

$G = 27 \cdot g$

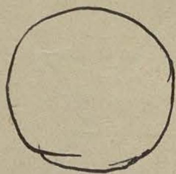
$$Q = m\,G\,A = m \frac{27 \cdot 980 \cdot 6{\cdot}9 \cdot 10^{10}}{42 \cdot 10^{6}} =$$

~~27 10~~

$$= m \cdot 9 \cdot 7 \cdot 6{\cdot}9 \cdot 10^{5} = m \cdot 63 \cdot 6{\cdot}9 = m\, 43 \cdot 10^{6}$$

Wypromieniowanie w ciągu roku: $4 \cdot 10^{33}$ grk.

U masy grawitacyjnej



$$M \int_0^a \frac{4\pi r^2 dr}{r} \rho = M 2 a^2 \pi = \frac{3}{2} \frac{M^2}{a}$$

$\frac{4}{3} a^3 \pi \rho = M$

$$\frac{M\, m\, k}{R^2} = m\, G$$

$$\underbrace{\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2}_{E\,kin} + \underbrace{\frac{-mk}{x}}_{E\,pot.} = mA$$

$dW =$

$$m\frac{d^2x}{dt^2}\frac{dx}{dt}dt + d\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\frac{m}{2}\right] = const$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)^2\frac{m}{2} = ct + const$$

$$dx = c\sqrt{t}\,dt$$

$$x = c\,t^{3/2}$$

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{ct}$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{c}{\sqrt{t}}$$

$\frac{p}{p_0}$

$$R\theta \log\frac{p}{p_0} = \frac{1}{2}v^2$$

Rozpuszczalność w wodzie: stosunek objętości gazu do wody:

		15°
$\beta =$	CO_2	1,002
	NH_4 :	727

więc przybl. 1 : wprost zależy od p.

$$v_0 = \beta . V \frac{p}{p_0}$$

$$W = \int p\,dv = \frac{\beta V}{p_0}\int p\,dp = \frac{\beta V}{2}\frac{p^2 - p_0^2}{p_0}$$

10 Atm.

1 cm³ wody zawiera 10 cm³ CO_2

$$\varphi = \frac{76 . 13{,}6 . 980 . 10}{42 . 10^6} = \frac{1}{4}\text{ cal}$$

p_0

$$\int_{p_0}^{p_0} p\,dv = \frac{v_0^k}{p_0} p_0 \int_{p}^{p_0} \frac{dv}{v^k} = \frac{v_0^k}{p_0}\frac{1}{k-1}\frac{1}{v^{k-1}} -$$

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$$

$$= \frac{1}{(k-1)\,p_0 v_0}\left[\left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1} - 1\right]$$

$$= \frac{1}{(k-1)} p_0 v_0 \left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right]$$

$$M_1 = V\rho_1 = \frac{V}{v_1} = V\frac{p_1}{\rho_0 p_0}$$

$$\frac{p_0}{\rho_0 (k-1)}\left[\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right] A = Q = M(\theta_1 - \theta_0) c_v$$

$$\frac{p_2}{\rho_2} = R\theta_0 \qquad M = \rho_2 V$$

$$\frac{p_1}{\rho_2} = R\theta_1 \qquad \theta_1 : \theta_0 = p_1 : p_2$$

$$\theta_1 = \frac{p_1}{p_2}\theta_0$$

$$\frac{p_1 V}{p_0} \frac{R\theta_0}{k-1}\left[\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right] A = \frac{p_2}{R\theta_0} V\, \theta_0 \left(\frac{p_1}{p_2} - 1\right) c_v$$

$$A\,\frac{p_1}{k-1}\left[\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} - 1\right] = \frac{(p_1 - p_2)}{R}\frac{A}{k-1} \qquad c_v = \frac{AR}{k-1}$$

$$\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} = 1 + \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{p_2}{p_1}$$

$$p_2 = p_1\left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{k-1}{k}} = \frac{p_1}{p_0}^{1.3}$$

$$1 - \frac{1}{k} = \frac{\lg p_2 - \lg p_1}{\lg p_1 - \lg p_0} \qquad \frac{1}{k} = \frac{\lg p_1 - \lg p_0 - \lg p_2 + \lg p_1}{\lg p_1 - \lg p_0}$$

Práce v teplo

q_1 ---- T_1 odv.

q_2 ---- T_2 přiv.

$q_1 - q_2 = Q_1 - Q_2$

$q_1 - Q_1 = q_2 - Q_2$

$Q_1 > Q_2$

$q_1 > q_2$

$Q_1 > q_1$

$Q_2 + W = Q_1$

~~$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2}$~~ $\frac{q_1 - q_2}{q_1}$.

Teplo v práci

Q_1 ---- T_1 přiv.

Q_2 ---- T_2 odv.

~~přiv.~~ odv. $q_1 - Q_1$ ---- T_1

přiv. $q_2 - Q_2$ ---- T_2

$q_2 - Q_2 \leqq 0$

$q_2 < Q_2$

$q_1 < Q_1$

$Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2$

$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{q_1 - q_2}{q_1}$

$1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{q_2}{q_1}$

$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{q_2}{q_1}$

23.52

2159 . 1176

215

151

13

253.25

35

Wiele pracy potrzeba (minimum) aby wytworzyć ~~1 kg~~ 1 kg płynnego powietrza?

~~$\varphi_1 = \varphi_2$~~ $\varphi_1 : \varphi_2 = T_1 : T_2$

praca: $\varphi_1 - \varphi_2$

zimno wytworzone przy temp. T_2: φ_2

$T_2 = -190 = 83$ (283)

$$\varphi_2 = (\varphi_1 - \varphi_2)\frac{T_2}{T_1 - T_2}$$ ~~$= \varphi_1 \varphi_2$~~

$T_1 = 283°$

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_2 \cdot \frac{200}{83} = 2{\cdot}4\,\varphi_2$$ { ~~w praktyce~~

Gdyby się wytwarzało zimno temp. $-10°$ n.p. przez rozp. adiab.

$$\varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_2 \cdot \frac{20}{263} = \frac{1}{13}\varphi_2$$

zatem takie zimno wiele tańsze, bo tylko 30 tą część tej pracy mechanicznej wymaga

$c_v = 0{\cdot}1684$ $\frac{383}{18}$ … $\frac{2}{3}$

$\varphi_2 = 34$ cal a prócz tego jeszcze ciepło kondensacji

| dla tego formułka Troutona daje $r = \frac{T}{\mu} \cdot 15 = \frac{83 \cdot 15}{30} = 40$

cca 50 { $\frac{14}{36}$ ~~$\frac{1{\cdot}3}{7{\cdot}8}$~~ 28

formułka …

$\frac{\ldots \cdot 80 \cdot 2 \cdot 4}{\ldots \cdot 280 \cdot \ldots \cdot 10^6 \cdot \ldots\, 0{\cdot}009 \ldots} \; 7$

$= \frac{4}{0{\cdot}063} = 60$

w całości więc cca 84 cal na gr.

$84 . 42 . 10^6 . 2{,}4$ = praca potrzebna po gr.

Maszyna 3 koniowa wytwarza koła ~~[illegible]~~ $\frac{1\,kg}{godzinę}$

to jest aby na godzinę wytworzyć 1 kg potrzebaby dzielności

$$\frac{84 . 42 . 10^6 . 2{,}4 . 10^3}{60 . 60 . 75 . 10^5 . 10^3} = \frac{42^2 . 4{,}8 . 10^9}{4500 . 10^8 . 60} = \frac{42 . 45 . 4{,}5 .}{45 . 10 . 60} = \frac{18}{60} = 0{,}3$$

Więc rzeczywista maszyna tylko $\frac{1}{10}$ ~~d~~ wydajności teoretycznej!

1 kg kosztuje koła 6 ct.

Jeśli się chce użyć tego jako źródło energii mechanicznej, wielkie straty.

~~Wielkie~~ Także użycie do oziębiania nie praktyczne jeśli nie chodzi o niskie temp. (maszyny amoniakowe etc.)

według tego co przedtem powiedziano. Więc głównie ~~...~~ naukowe cele.

Ale wszystek praktyczny od dzielenia N_2 -- O_2

Według Ewinga: Powietrze O_2 --- -182

N_2 --- -194

Procenta cieczy nie wyparowanej:

	Proc. O_2 w cieczy
100%	23,1
50%	37,5
20	60
10	77

Za N_2: $\vartheta = -146°$
$\pi = 34$ Atm
$\delta = 0.4$

O_2: $\vartheta = -118°$
$\pi = 50.4$ Atm
$\delta = 0.62$

CO_2: $\vartheta = 31.6$
$\pi = 73$
$\delta = 0.46$

H_2: $\vartheta = -240$
$\pi = 13.3$
$\delta = 0.027$
} [illegible] Werth

H_2O: $\vartheta = 360$
$\pi = 195$
$\delta = 0.208$

$(C_2H_5)_2O$ 194
35.6
0.26

$$J c_p (T_1 - T_2) = \left(\frac{2a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2)$$

Povětrí jsouli $v_0 = 1$ $a = 0.002812$, $b = 0.001976$ | CO_2: $a = 0.0085$, $b = 0.0023$ $c_p = 0.195$

Dív. Joule-Thom.:
$p_2 - p_1 = 1$ Atm.

T	pov.	CO_2
0°	0.276	1.391
39.5	0.224	
54.0		0.883
92.8	0.152	
95.5		0.643

$\gamma = 0.276 \left(\frac{273}{T}\right)^2$
1.391 ---

$\frac{dP}{dt} = 370$

$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{T=100} = 0.00080$

$c_p = 1.013$ -0.00026

$c = 1.01274$

	p (m
80°	354.61
90°	525.45
100°	760.00
110°	1073.5

548
274 .1.136.980
82
16
37200

Lod $\frac{dP}{dt} = -0.00733$ pro Atm.

$\alpha_{voda} = -0.000061$

$c_p = 1$

$c_v = 0.953$

$\alpha_{Lod} = 0.000166$

$c_p = 0.480$

$c_v = 0.631$

N_2: $\vartheta = 127°$

$\pi = 34.10^6$

$\delta = 0.4$

$\rho = 0.001256$

O_2: $\vartheta = 155°$

$\pi = 50.4 . 10^6$

$\delta = 0.62$

$\rho = 0.001430$

$$R = \frac{76.13.6.980}{273.0.001256} = 2.92.10^6$$

952
816
1033 6 . 980 = 1006 . . = 10^6

1256 . 273
2512
8792
3768
3429

$$\frac{p_k}{RT_k} = \frac{1}{8}$$

$$b = \frac{RT_k}{8p_k} = \frac{2.92.10^6.127}{8.34.10^6}$$

$$= \frac{0.73}{68} . 127$$

889
381
9271 : 68 = 1.36 = b_{N_2} CSS ~~jestli~~ pry sem zvyk...

$v_0 = \frac{1}{0.001256}$

~~$v_k = \frac{r}{0.4} = ...$~~

247
431

~~...~~

jestli $v_0 = 1$

to $b = 1.36 . 0.001256 = 0.0017$ $\begin{cases} v_0 = 1 \\ p_0 = 1 \end{cases}$

$$a = \frac{27 b}{8} . RT_k = \frac{27}{8} . \overset{0.17}{1.36} . 2.92.10^6 . 127 = $$

27
189
459
292
918
413
9
1.340 . 127 = ~~...~~
268
938
1702

$= 1.7 . 10^9$ CSS

$a = 0.00268$ $v_0 = 1$, $p_0 = 1$

~~...~~ . $\frac{155}{127}$. $\frac{34}{50}$. 1.000125 . 1.000126

1575 . 10^{-6}
1103.17
2.68 . 10^{-3}

$\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} = \frac{\frac{b}{T^2}}{10 y^2} - \frac{c}{T}$

$P = 760 . 13.6 . 980$

$T = 373$

~~27.95 − 3.87 = 24.08~~ ~~10.08 . 10^6~~

$2795 : 373 = 7.49$
184
35

~~744 : 373 = 2 [1 − ...] = 2.00~~

~~$\frac{dP}{dT} = 2.00 . 10^6$~~

7.49
− 3.87
3.62 : 373 = $1 - \frac{11}{373}$

$1 - \frac{1}{33}$

$= 0.97 . 10^{-2}$

$0.97 . 10^4 = 97000$ (css)

Przyjmujemy dla powietrza $a = 0.00281$, $b = 0.00198$ $\left\{ \begin{matrix} v_0 \\ p_0 \end{matrix} \right. = 1$

$\Delta T = \frac{\left(\frac{2a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2)}{(J) c_p}$ | $c_p = 0.2356$

$(J) = \frac{42 . 10^6 . 0.00129}{10^6} = 0.05418$

516
258
0.05418
6532
10836
1625
271
32
0.01276

562
198
$0.00364 : 0.01276 = \underline{0.286}$
109
7

$562 . \frac{273}{313}$

1124
393
17
1534 : 313 = 490
282
− 198
292 : 1276 = $\underline{0.229}$
37
12

Proces między temp. t_1 i t_2:

1). ~~Ustalamy~~ Parujemy w temp. t_1 przy ciśnieniu P

$$\varphi_1 = r_1(x_2 - x_1)$$ przy czym praca zewnętrzna: $s_1(x_2 - x_1)P_1$

2). Teraz ogrzewamy system tak że para wciąż nasycona i stały stosunek x_2 aż do t_2

Ciepło wzięte: $\left[x_2 H + (1 - x_2) C\right](t_2 - t_1)$

Praca ~~$\int_{s_1}^{s_2} P_t\, s_2\, x_2\, dt$~~ $= P(s_1 - s_2)\, x_2$ właściwie

$$x_2 \int_{s_1}^{s_2} P_t\, ds$$

3). Teraz skraplamy aż na x_1:

$$\varphi_2 = r_2(x_2 - x_1)$$

praca: $s_2(x_2 - x_1)P_2$

4). I znowu ~~ogrzew~~ oziębiamy aż na t_1:

$$\varphi = \left[x_1 H + (1 - x_1) C\right](t_2 - t_1)$$

praca: $x_1 \int_{s_1}^{s_2} P_1\, ds$

$$\sum \frac{d\varphi}{T} = 0:$$

I). $$A\left[s_1(x_2 - x_1)P_1 - s_2(x_2 - x_1)P_2 + (x_2 - x_1)\int_{s_1}^{s_2} P_t\, ds\right] = (r_1 - r_2)(x_2 - x_1) + (t_2 - t_1)(x_2 - x_1)(H - C)$$

$$A\left(s_1 P_1 - s_2 P_2\right) = r_1 - r_2 + (t_2 - t_1)(H - C)$$

II). $$\frac{r_1(x_2 - x_1)}{T_1} - \frac{r_2(x_2 - x_1)}{T_2} + \int_{t_1}^{t_2} \frac{H x_2 + C(1 - x_2) - \left[H x_1 + C(1 - x_1)\right]}{t}\, dt = 0$$

$$\frac{r_1}{T_1} - \frac{r_2}{T_2} + (H - C)\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{T} = 0$$

$$d\left(\frac{r}{T}\right) + (H - C)\frac{dT}{T} = 0$$

$$\frac{H - C}{T} = -\frac{d\frac{r}{T}}{dt} = \frac{1}{T}\frac{dr}{T} - \frac{r}{T^2}$$ wzór ten sam formułka

150

Wiele tychże się kondensuje?

~~Przy niższej temp. ... w objętości~~

$x =$

$m_2 = \frac{p_2 v}{R_2 T} = \frac{9.1 \cdot 0.62}{10^6 \cdot 760} \cdot 10^6$

~~$dx = \frac{dp_2}{dT}$~~ $\lg x = \lg p_2 + \lg v - \lg R_2 - \lg T$

$\frac{dx}{x} = \frac{dp_2}{p_2} + \frac{dv}{v} - \frac{dT}{T}$

$c_v\, dT + Ap\, dv + r x \left(\frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dT} - \frac{1}{T} \right) dT + \frac{x\, dv}{v} r \varepsilon = 0$

$dT = - \frac{Ap + r x \varrho}{c_v + r x \left(\frac{1}{p_2} \frac{dp_2}{dT} - \frac{1}{T} \right)} dv$

$= - \frac{\frac{10^6}{42 \cdot 10^6} + 600 \cdot \frac{9.1 \cdot 0.62 \cdot 0.00129 \cdot 10^6}{760 \cdot 10^6}}{0.1684 + 600 \cdot \frac{9.1 \cdot 0.62}{760} \left[\frac{0.61}{9.1} - \frac{1}{283} \right]}$

$\frac{60 \cdot 9.1 \cdot 0.62 \cdot 0.00129}{76} =$

~~546~~

=

7372
7924
1116
6412
– 8808
7604

6232
3768

0.00576
0 238
0.0296

=

~~4773~~ $\frac{0.0296}{0.45} =$

$\frac{0.592}{9} = 0.0647$

0.0667
– 0035
0.0632

4518
5482

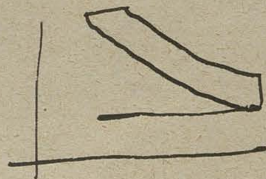
7372
7924
8007
3303
– 8808
4495

0.1684
0.2815
0.4499

$dT = - 0.0647\, dv$

Gas	pow.	max atm.	τ	θ
1	4	5·6	0·16	1535
1	5	6·4	0·055	1812
1	6	6·3	0·04	1792
1	12	4·2	0·24	1202
1	14	2·8	0·45	806

	η	1 HP gödi. Pf.
for motor	0·017	11
	0·142	1·3
gaz.	0·180	8·3
	0·283	5·4
Diesel	0·338	2·24
Saygas	0·145	1·8
	0·250	1·0



welche mit den theoretisch zu erwartenden Werten in gewissen Fällen recht gut übereinstimmten, aber als eine ganz frappante Bestätigung des Maxwellschen Geschwindigkeitsgesetzes muß man wohl eine hochinteressante, kürzlich erschienene Arbeit von Buisson und Fabry[1]) anerkennen. Es wird daselbst durch Messungen an den Spektren von Helium, Neon, Krypton gezeigt, daß die Breite der Spektrallinien, dividiert durch deren Wellenlänge, tatsächlich proportional ist der Molekulargeschwindigkeit, nämlich proportional der Wurzel aus der absoluten Temperatur, dividiert durch das Molekulargewicht des Gases, und ebenso stimmen auch die absoluten Werte vollständig mit der Theorie. Die bei der Temperatur flüssiger Luft erregten Kryptonlinien besitzen unter allen bisher daraufhin untersuchten Spektrallinien die größte Interferenzfähigkeit.

III.

§ 20. Im muß Sie, meine Herren, um Entschuldigung bitten, daß ich Sie durch eine solche Menge verschiedenartiger experimenteller Detailfragen ermüdet habe; es geschah dies absichtlich, denn es handelte sich mir darum: zu zeigen, daß diese „automatischen Abweichungen vom Zustande idealen thermodynamischen Gleichgewichts“ keine Ausgeburt der Phantasie spekulativer Theoretiker sind, sondern daß wir physikalisch reelle Phänomene vor uns haben, welche für die mikroskopische Physik grundlegende Bedeutung haben, aber auch in vielen Fällen auf das Gebiet gewöhnlicher, makroskopischer Erscheinungen hinüberspielen.

Nun kommen wir aber zur prinzipiellen Frage zurück:

Wie verhält es sich also mit dem zweiten Hauptsatz? In der üblichen Fassung von Clausius oder Thomson ist er ja sicher nicht richtig, denn wir sehen ja, daß kleine Körper zufolge ihres Wärmeinhalts sich von selber in Bewegung setzen, daß sie gegen die Schwerkraft, die magnetische Kraft Arbeit leisten, daß automatisch Dichte- und Konzentrationsunterschiede auftreten usw., und die Größe dieser Schwankungen ist ja, sowie die Größe der Molekulargeschwindigkeiten, vollständig unbegrenzt. Kann man also prinzipiell mit verbesserten Hilfsmitteln ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren?

Auf den ersten Blick scheint dies ohne weiteres möglich zu sein, und es scheinen gar manche Forscher (Lippmann, Svedberg, Ostwald, Richarz)[2]) der Ansicht zu sein, daß hier ein vollständiger Widerspruch mit dem zweiten Hauptsatz vorliegt. Wir brauchen ja

---

1) H. Buisson und Ch. Fabry, Journ. d. Phys. 2, 442, 1912; auch die interessanten Arbeiten von Richardson über Elektronenausstrahlung durch erhitzte Körper bilden einen experimentellen Nachweis für das Maxwell[illegible] jedoch mehr indirekter Natur.

ngsgesetz.

hängt.

(III)

VII 15

39/53

Termodynamika?

$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_2}{dt}=\frac{1}{2}D_{11}R_{11}v_1^2-D_{12}R_{12}v_1v_2$$
$$-\frac{1}{2}D_{22}R_{22}v_2^2 \ldots$$
$$\frac{1}{4\pi}\frac{dv_3}{dt}=D_{12}R_{12}v_1v_2-D_{13}R_{13}v_1v_3$$
$$-D_{23}R_{23}v_2v_3-D_{33}R_{33}v_3^2-\ldots$$
. . . . usw. (67)

Wären nun die Teilchen kugelförmig, so wäre deren Diffusionskoeffizient umgekehrt proportional ihrem Radius, also wie wir mit Rücksicht auf die später zu besprechenden Versuchsresultate annehmen wollen, auch umgekehrt proportional dem Wirkungsradius R, und man hätte allgemein:

$$D_{ik}R_{ik}=(D_i+D_k)\frac{R_i+R_k}{2}=\frac{DR}{2}(R_i+R_k)$$
$$\left(\frac{1}{R_i}+\frac{1}{R_k}\right)=\frac{DR}{2}\frac{(R_i+R_k)^2}{R_iR_k}.$$

Für gleiche Radien $R_i=R_k$ folgt also:

$$D_{ik}R_{ik}=2DR \qquad (68)$$

und zur Vereinfachung der Rechnungen wollen wir diesen Wert allgemein einführen, da er in dem Anfangsstadium der Koagulation, wo nur Einzelteilchen in Betracht kommen, genau gilt und in den späteren Stadien immerhin eine ziemliche Annäherung darstellen dürfte. Machen wir diese Annahme, so läßt sich das Gleichungssystem in ganz überraschend einfacher Weise integrieren. Man erhält nämlich für die Gesamtzahl der Teilchen

$$\sum v=v_1+v_2+v_3+\ldots=\frac{v_0}{1+\beta t}, \qquad (69)$$

wo zur Abkürzung $4\pi DRv_0=\beta$ gesetzt ist, ferner werden die Anzahlen der einfachen, doppelten, dreifachen usw. Teilchen:

$$v_1=\frac{v_0}{[1+\beta t]^2},$$
$$v_2=\frac{v_0\beta t}{[1+\beta t]^3}, \qquad (70)$$
$$v_3=\frac{v_0(\beta t)^2}{[1+\beta t]^4} \quad \text{usw.}$$

eine genauere Berechnung zeigt, auch kommt die betreffs der Wirkung mehrfacher Teilchen angedeutete Unsicherheit nicht in Betracht, da in diesem Gebiet beide Formeln (66) (70_1) nahe übereinstimmende Werte geben, aber zwei[illegible] müssen die unvermeidlichen Versuchsfehler gerade bei so kurzen Zeiten sehr ins Gewicht fallen. Die Anwendung der langwierigen Zä[illegible] methode zur Kontrolle so rasch verlaufen[illegible] Prozesse hat Zsigmondy überhaupt nur d[illegible] einen Kunstgriff ermöglicht, indem er in [illegible] angegebenen Momenten die Lösung mit eine[illegible] die weitere Koagulation verhindernden Schu[illegible] kolloid versetzte, doch dürfte dasselbe wo[illegible] nicht momentan in Wirkung treten.

Im allgemeinen kann man die Überei[illegible] stimmung in Anbetracht der experimentelle[illegible] Schwierigkeiten gewiß als genügend betrachte[illegible] Eine weitere Kontrolle der Berechtigung unsere[illegible] theoretischen Annahmen bildet die Berechnun[illegible] des Verhältnisses des Wirkungsradius R zu[illegible] Teilchenradius a, auf Grund der aus (34) und (63) folgenden Formel:

$$\frac{R}{a}=\frac{3\beta\mu}{2v_0}\frac{N}{HT}. \qquad (71)$$

Das allgemeine Ergebnis, daß die Wirkungssphäre von der Größenordnung des Teilchendurchmessers ist, erscheint durchaus plausibel und rechtfertigt a posteriori die von uns angewendete Rechnungsmethode. Würden die Teilchen erst bei unmittelbarer Berührung aneinander haften bleiben, so müßte $R=2a$ sein, somit würde sich die Wechselwirkung zweier Teilchen gemäß E und F erst bei ~~unmittelbarer~~ Annäherung bemerklich machen. Daß $R<2a$ ist, wie die Reihe D folgern läßt, ist allerdings theoretisch nicht zulässig. Doch würde, wie wir

1) Die eingeklammerten Zahlen, von denen man annehmen darf, daß sie durch Versuchsfehler beeinflußt sind, wurden bei der Mittelbildung ausgeschlossen.

$$\frac{1}{4}\sum_{12}\frac{\delta}{2} = \frac{3}{2}(x^2+y^2+z^2) + \alpha + \frac{\alpha^2}{2}$$

$$\frac{\delta^2}{8} = \frac{\alpha^2}{4} + \frac{x^2+y^2+z^2}{2} + \frac{3}{8}(x^4+y^4+z^4+2x^2y^2+2x^2z^2+2y^2z^2) + \frac{\alpha}{2}(3x^2+y^2+z^2)$$
$$+ \frac{\alpha^2}{4}(3x^2+y^2+z^2)$$

$$\frac{\delta^3}{16} = \frac{3}{4}\xi^2 + \alpha\frac{3}{8}(5x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)+2y^2z^2 + 2x^2+y^2+z^2)$$
$$+\alpha^2\frac{3}{16}(12x^2+3(y^2+z^2) + 5x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)+2y^2z^2)$$

$$\frac{5\delta^4}{128} = \frac{5}{16}(x^4+y^4+z^4+3x^2y^2+3x^2z^2+3y^2z^2) +$$
$$\frac{5}{16}\alpha\left\{10x^4+15x^2(y^2+z^2)+3(y^4+z^4)+6y^2z^2\right\}$$
$$+\frac{15\alpha^2}{32}\left\{[2x^2+y^2+z^2] + [15x^4+2y^4+2z^4+15x^2(y^2+z^2)+4y^2z^2]\right\}$$

$$\frac{7\delta^5}{256} = \frac{5.7}{64}\left\{\alpha\left[2x^4+6x^2(y^2+z^2)+y^4+z^4\right]\right.$$
$$\left.+\frac{\alpha^2}{2}\left[30x^4+7(y^4+z^4)+48x^2(y^2+z^2)+12y^2z^2\right]\right\}$$

$$\frac{3.7\,\delta^6}{4.256} = \frac{5.7.9}{4.64}\left\{\alpha^2\left[2x^4+6x^2(y^2+z^2)+y^4+z^4\right]\right\}$$

Stimmt

$$(1+\delta)^{-3/2} = 1 - \frac{3\delta}{2} + \frac{-\frac{3}{2}-\frac{5}{2}}{1.2} \quad \frac{-\frac{3}{2}-\frac{5}{2}-\frac{7}{2}}{1.2.3} \quad \frac{-\frac{3}{2}\frac{5}{2}\frac{7}{2}\frac{9}{2}}{1.2.3.4}$$

$$= 1 - \frac{3\delta}{2} + \frac{15}{8}\delta^2 - \frac{35}{16}\delta^3 + \frac{35.9}{128}\delta^4$$

$$\frac{1}{b\sqrt{b}} = 1 + \frac{3}{2}\left(\sqrt{2}(x-y) - \xi\right) + \frac{15}{8}\left\{2(x-y)^2 - 2\sqrt{2}\,\xi(x-y) + \xi^2\right\} - \frac{35}{16}\left\{-2\sqrt{2}(x-y)^3 + 6(x-y)^2\xi\right\} + \frac{9.35}{128}4(x-y)^4$$

$$\frac{\alpha^2}{4}\Big[1 - \frac{\xi}{2} + \frac{3}{4}(x^2+y^2) + \frac{3}{8}\xi^2 - \frac{15}{8}(x^2+y^2)\xi + \frac{35}{32}(x^4+6x^2y^2+y^4)$$

$$-\frac{1}{2} + \frac{3}{4}\xi - \frac{15}{8}\left(x^2+y^2+\frac{\xi^2}{2}\right) + \frac{35.3}{16}(x^2+y^2)\xi - \frac{9.35}{64}(x^4+6x^2y^2+y^4)$$

$$-x^2 + \frac{3}{2}x^2\xi - \frac{15}{4}(x^4+x^2y^2)$$

$$+ \left[\frac{3}{2}x^2 - \frac{15}{2}\xi x^2 + \frac{35}{4}(x^4+3x^2y^2)\right]\Big]$$

$$= \frac{\alpha^2}{4}\Big[\frac{1}{2} + \frac{\xi}{4} + \frac{3\xi^2}{8} - \frac{15}{16}\xi^2 + \xi\left[-\frac{15}{8} + \frac{3.35}{16} + \frac{3}{2} - \frac{15}{2}\right]x^2 + \xi y^2\left[-\frac{15}{8} + \frac{3.35}{16}\right]$$

$-30 + 105 - 126$ $\quad -\frac{21}{16}$

$$+ \frac{11}{4}x^2 + \frac{3y^2}{4} + \ldots$$

$$x^4\left[-\frac{7.35}{64} - \frac{15}{4} + \frac{35}{4}\right] + x^2y^2\left[-\frac{7.35.3}{32} - \frac{15}{4} + \frac{3.35}{4}\right] - \frac{7.35}{64}y^4$$

$\frac{3}{4} - \frac{15}{8} = -\frac{9}{8} + 2 \quad \frac{7}{8}$

$-245 + 320 = 75$

$$= \frac{\alpha^2}{4}\left[\frac{1}{2} + \frac{\xi}{4} - \frac{9}{16}\xi^2 - \xi x^2\frac{21}{16} + \frac{75}{16}\xi y^2 + \frac{7x^2 - 9y^2}{8} + \frac{75}{64}x^4 - \frac{15}{32}x^2y^2 - \frac{7.35}{64}y^4\right]$$

-30
$+105$
75

21.35
70
-855
$+840$
$-\frac{15}{32}$

24.35
70
140
840

$$1 + \frac{\xi}{2} - \frac{9}{8}\xi^2 - \frac{21}{8}\xi x^2 + \frac{75}{16}\xi(y^2+z^2) + \frac{7x^2}{4} - \frac{9(y^2+z^2)}{8} + \frac{75}{32}x^4 - \frac{15}{32}x^2(y^2+z^2) - \frac{7.35}{64}(y^4+z^4)$$

$$-\frac{9}{8} + \frac{75}{16} - \frac{7.35}{64} = \frac{-72-245+300}{64} = \frac{317}{17} \qquad -\frac{9}{4} + \frac{75}{8} = \frac{-\frac{75}{18}}{\frac{57}{8}}$$

$$\frac{1}{4}\sum_{I\,II\,III}\frac{\xi}{2} = \alpha + \frac{\alpha^2}{2} + \frac{3\xi}{2}$$

$$\frac{\delta^2}{8} = \frac{\alpha^2}{4} + \frac{3\xi^2}{8} + \frac{\alpha\xi}{2} + \frac{\alpha^2\xi}{4} + \frac{x^2(1+\alpha)^2 + y^2 + z^2}{2}$$

$$\frac{\delta^3}{16} = \frac{3}{8}\alpha^2\xi + \frac{3}{8}\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2}\right)\xi^2 + \frac{3}{4}\xi\left[x^2(1+\alpha)^2 + y^2 + z^2\right] + \frac{3}{8}\left[2\alpha x^2 + \frac{5}{2}\alpha^2 x^2 + \alpha y^2 + \frac{\alpha^2 y^2}{2} + \alpha z^2 + \frac{\alpha^2 z^2}{2}\right]$$

$$\frac{5\,\delta^4}{128} = \frac{15}{32}\alpha^2\xi^2 + \frac{15}{16}\xi\left[2\alpha x^2 + 5\alpha^2 x^2 + \alpha(y^2+z^2) + \frac{\alpha^2(y^2+z^2)}{2}\right]$$
$$+ \frac{5}{16}\left(x^4 + y^4 + z^4 + 3x^2y^2 + 3x^2z^2 + 3y^2z^2\right) + \frac{5}{32}\left(8\alpha x^4 + 12\alpha x^2(y^2+z^2) + 12\alpha^2 x^4 + 6\alpha^2 x^2(y^2+z^2)\right)$$
$$+ \frac{15}{32}\left(2\alpha^2 x^2 + \alpha^2(y^2+z^2)\right)$$

$$\frac{7\,\delta^5}{256} = \frac{5.7}{64}\left\{3\alpha^2\xi\left(2x^2+y^2+z^2\right) + \left(2x^4 + 6x^2(y^2+z^2) + y^4+z^4\right)\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{2}\right) + 4\alpha^2\left(2x^4 + 3x^2(y^2+z^2)\right)\right\}$$

$6x^4 + 3x^2y^2 + 3x^2z^2$
$6x^2y^2 + 6x^2z^2 + 3y^4 + 6y^2z^2 + 3z^4$
$9x^4 + 15x^2y^2 + 15x^2z^2 + \frac{y^4}{2} + \frac{z^4}{2}$

$$\frac{3.7.\,\delta^6}{4.256} = \frac{5.7.9}{64.4}\left\{\alpha^2\left(2x^4 + 6x^2(y^2+z^2) + y^4 + z^4\right)\right\}$$

$$\alpha\left\{\frac{3}{8}\xi^2 + \frac{3\xi x^2}{2} + \frac{3}{4}x^2 + \frac{3}{8}(y^2+z^2)\right\} + \alpha^2\left\{\frac{3\xi}{8} + \left[\frac{3\xi^2}{16} + \frac{3\xi x^2}{4}\right] + \frac{15}{8}x^2 + \frac{3}{16}(y^2+z^2)\right\}$$

$\frac{3}{8}\left(x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 + 2y^2z^2 + 2x^2z^2 + 4x^4 + 4x^2y^2 + 4x^2z^2\right)$

$\frac{3}{8}(2x^2+y^2+z^2)$

$\frac{1}{16}\left[30x^2 + 3(y^2+z^2) + 6x^2 + 6(y^2+z^2)\right]$

$+\frac{3}{16}\left(x^4+y^4+z^4 + 2x^2y^2 + 2y^2z^2 + 2x^2z^2 + 4x^4 + 4x^2y^2 + 4x^2z^2\right)$

$= \frac{3}{8}\left[5x^4 + y^4 + z^4 + 6x^2(y^2+z^2) + 2y^2z^2\right]$

$$\alpha\left\{\frac{15}{8}\xi x^2 + \frac{15}{16}\xi(y^2+z^2) + \frac{5}{4}x^4 + \frac{15}{8}x^2(y^2+z^2)\right\}$$

$$+\alpha^2\left\{\frac{15}{32}\xi^2 + \frac{5.15}{16}\xi x^2 + \frac{15}{32}\xi(y^2+z^2) + \frac{15}{8}\left[x^4 + x^2(y^2+z^2)\right] + \frac{15}{32}\left(2x^2 + y^2+z^2\right)\right\}$$

$\frac{5}{16}\left[6x^4 + 6x^2y^2 + 6x^2z^2 + 3x^2y^2 + 3x^2z^2 + 3y^4 + 6y^2z^2 + 3z^4\right]$

$4x^4 \quad 6x^2y^2 + 6x^2z^2$

$x^4 + y^4 + z^4 + 2x^2y^2 + 2x^2z^2 + 2y^2z^2$
$+10x^4 \quad +10x^2y^2 + 10x^2z^2$
$\quad x^2y^2 + x^2z^2 + 2y^2z^2 + y^4 + z^4$
$4x^4 \quad +2x^2y^2 + 2x^2z^2$

15

$$(a+\delta)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\alpha}\left(1+\frac{\delta}{a}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\alpha} + \frac{\delta}{2\sqrt{\alpha}} - \frac{1}{8}\frac{\delta^2}{\alpha\sqrt{\alpha}} + \frac{1}{16}\frac{\delta^3}{\alpha^2\sqrt{\alpha}} - \frac{5}{128}\frac{\delta^4}{\alpha^3\sqrt{\alpha}} + \frac{7}{256}\frac{\delta^5}{\alpha^4\sqrt{\alpha}}$$

~~$\delta = \xi - \sqrt{2}[x(1+\alpha) - y]$~~

$$\boxed{1-\sqrt{2}(x-y)+\xi} + \overbrace{\boxed{\alpha\left[1-x\sqrt{2}\right] + \frac{\alpha^2}{2}}}^{\delta}$$

$$\sqrt{b} + \frac{\alpha\left[1-x\sqrt{2}\right]+\frac{\alpha^2}{2}}{2\sqrt{b}} - \frac{1}{8}\,\frac{\alpha^2\left[1-x\sqrt{2}\right]^2}{b\sqrt{b}}$$

$$= \sqrt{b} + \frac{\alpha\left[1-x\sqrt{2}\right]}{2\sqrt{b}} + \frac{\alpha^2}{4\sqrt{b}}\left[1-\frac{\left[1-x\sqrt{2}\right]^2}{2b}\right]$$

$$= \frac{1}{\sqrt{b}}\left[b + \frac{\alpha\left[1-x\sqrt{2}\right]}{2} + \frac{\alpha^2}{4}\left[1-\frac{\left[1-x\sqrt{2}\right]^2}{2b}\right]\right]$$

$$(1+\delta)^{-\frac{1}{2}} = 1 - \frac{\delta}{2} + \frac{3}{8}\delta^2 - \frac{5}{16}\delta^3 + \frac{35}{128}\delta^4$$

$$\frac{1}{\sqrt{b}} = 1 + \frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) - \frac{\xi}{2} + \frac{3}{8}\left\{2(x-y)^2 - 2\sqrt{2}\,\xi(x-y) + \xi^2\right\} - \frac{5}{16}\left\{-2\sqrt{2}(x-y)^3 + 6(x-y)^2\xi\right\} + \frac{35}{128}\left\{4(x-y)^4\right\}$$

$$\sqrt{b} = 1 - \frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{1}{8}\left\{2(x-y)^2 - 2\sqrt{2}\,\xi(x-y) + \xi^2\right\} + \frac{1}{16}\left\{-2\sqrt{2}(x-y)^3 + 6(x-y)^2\xi\right\} - \frac{5}{128}4(x-y)^4$$

Nezal. od α: $\sqrt{b} = 1 + \frac{\xi}{2} - \frac{1}{4}(x^2+y^2) - \frac{\xi^2}{8} + \frac{3}{8}\xi(x^2+y^2) - \frac{5}{32}(x^4+6x^2y^2+y^4)$

$$\left[\begin{array}{l}\frac{1}{2} - \frac{\xi}{4} + \frac{3}{8}(x^2+y^2) + \frac{3}{16}\xi^2 - \frac{15}{16}(x^2+y^2)\xi + \frac{35}{64}(x^4+6x^2y^2+y^4) \\ - \frac{x^2}{2} + \frac{3}{4}\xi x^2 - \frac{5}{8}(x^4+3x^2y^2)\end{array}\right]\alpha$$

$5 \cdot 42$
-24
$5 \cdot 18$
64

$$= \frac{1}{2} - \frac{\xi}{4} + \frac{3}{16}\xi^2 - \xi\frac{(3x^2+15y^2)}{16} + \frac{3y^2-x^2}{8} - \frac{5(x^4-18x^2y^2-7y^4)}{64}$$

$$\frac{1}{\sqrt{b}^3} = 1 + \frac{3}{2}(x-y)\sqrt{2}$$

154

$$(b+\delta)^{3/2} = b^{3/2}\left(1+\frac{\delta}{b}\right)^{3/2}$$

$$= b^{3/2}\left\{1+\frac{3}{2}\frac{\delta}{b}+\frac{3}{8}\left(\frac{\delta}{b}\right)^2\right\}$$

$$= b^{3/2}\left[1+\frac{3}{2}\frac{\alpha\,[1-x\sqrt{2}]+\frac{\alpha^2}{2}}{b}+\frac{3}{8}\frac{\alpha^2\,[1-x\sqrt{2}]^2}{b^2}\right]$$

$$= b^{3/2}+\frac{3}{2}\sqrt{b}\left[\alpha\,[1-x\sqrt{2}]\right]+\frac{3\alpha^2}{8\sqrt{b}}\left[(1-x\sqrt{2})^2+2b\right]$$

$$I=:\ 1+\frac{3\xi}{2}+\frac{3}{8}\left[2(x-y)^2+\xi^2\right]-\frac{1}{16}\left[6(x-y)^2\xi\right]+\frac{3}{128}\,4(x-y)^4$$

$$12+18\xi+6\xi = 24\xi \qquad +\frac{3}{2}\xi^2 \qquad +\frac{3}{4}\left[x^4+y^4+z^4+3(x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2)\right]$$

$$\frac{3}{4}\left[2(x^2y^2z^2)+4(\ldots)\right]$$

$$\alpha\left\{\frac{3}{2}\left\{1+\frac{\xi}{2}-\frac{\xi^2}{8}-\frac{1}{4}(x^2+y^2)+\frac{3}{8}(x^2+y^2)\xi-\frac{5}{32}(x^4+y^4+6x^2y^2)\right.\right.$$

$$\left.+x^2-\frac{1}{2}\xi x^2+\frac{1}{4}(x^4+3x^2y^2)\right\}$$

$$=4\cdot\frac{3\alpha}{2}\left\{1+\xi-\frac{\xi^2}{4}-\frac{2x^2+y^2+z^2}{4}+\frac{3}{8}(2x^2+y^2+z^2)\xi-\frac{5}{32}\left(2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)\right)\right.$$

$$\left.+2x^2-\xi x^2+\frac{1}{4}\left(2x^4+3x^2(y^2+z^2)\right)\right\}$$

$$-8\left(x^4+y^4+z^4+2x^2(y^2+z^2)+2y^2z^2\right)$$

$$+12\left(2x^4+y^4+z^4+3x^2(y^2z^2)+2y^2z^2\right)$$

$$-5\left(2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2z^2)\right)$$

$$-32x^4 \qquad -32x^2(y^2z^2)$$

$$+8\left(2x^4+3x^2(\ldots)\right)$$

$3x^2+y^2+z^2$, $-\frac{x^2}{2}$, $\frac{y^2z^2}{4}$, $\frac{5x^2}{2}+\frac{3(y^2z^2)}{4}$

$-\frac{20}{16}$ $-\frac{15}{8}$

$-\frac{10}{16}x^4$

24, 16, 40; 18, 32, 50; 6; $-\frac{10x^4}{32}$

8, 24, 32, $-\frac{42}{}$, $-10\cdot\frac{6}{32}$

$\frac{8y^2z^2}{32}\cdot 6$

12, −13, $=-\frac{1}{32}\cdot 6$

−16, +36, −30, −32, +24

−78, +60, $-\frac{18}{16}\cdot 3$

−13, +12, $-\frac{6}{32}$, $-\frac{3}{16}$

−16, +24, $\frac{8}{16}$

$2\sqrt{2}\alpha + \frac{4\sqrt{2}\alpha^2}{}$, $4\alpha+2\alpha^2$, $\sqrt{2}\alpha^3$

$\sum r^4 = 12 + 40\xi + 12\xi^2 + 16\alpha\{1 + 3x^2 + y^2 + z^2\} + 8\alpha^2\{2 + 3x^2 + y^2 + z^2\}$

$-4\sum r^3 = 12 + 24\xi + \frac{3}{4}\left[3(x^4+y^4+z^4) + 7[x^2y^2+z^2y^2+y^2z^2]\right] + \alpha\{12 + \frac{3}{2}[10x^2 + 3(y^2+z^2)] - \frac{3}{16}[10x^4 + y^4+z^4 + 18x^2(y^2+z^2) - 8y^2z^2]\}$

$+\alpha^2\{9 + \frac{9x^2}{4} + \frac{15(y^2+z^2)}{8} + \frac{75}{32}x^4 - \frac{9}{64}(y^4+z^4) - \frac{9}{32}x^2(y^2+z^2) - \frac{21}{8}y^2z^2\}$

$+6\sum r^2 = 12 + 12\xi + 8\alpha + 4\alpha^2$

$-4\sum r = 12 + 4\xi + \frac{x^4+y^4+z^4 - 3(x^2y^2 \ldots)}{4} + \alpha\{4 - \frac{6x^2+y^2+z^2}{2} - \frac{10x^4 + y^4+z^4 - 54x^2(y^2+z^2) + 72y^2z^2}{16}\}$

40, 12, 24; -9, -21; -1, $+3$

$+\alpha^2\{1 + \frac{18x^2 - 5(y^2+z^2)}{8} - \frac{90x^4 + 17(y^4+z^4) + 42x^2(y^2+z^2) - 8.57.y^2z^2}{64}\}$

$\sum(r-1)^4 = 2(x^4+y^4+z^4) + 6(x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2) + \alpha\left\{\frac{40x^4 + 4(y^4+z^4) + 48y^2z^2}{4}\right\}$

24, 8; -9, $-\frac{15}{2}$; -9; $+\frac{5}{2}$

$+\alpha^2\{+6x^2 + 3(y^2+z^2)$

$-\frac{15}{8} - \frac{15}{8} \| - \frac{3}{16} \| - \frac{27}{8} + \frac{27.3}{8} + \frac{3}{2} - \frac{27}{2}$

$-\frac{43}{2}$

$\frac{24}{16} - 4.8$ / $\frac{}{40}$

$-\frac{17}{64} - \frac{9}{64} - \frac{26}{64}$

$\frac{1}{4}[x(1+\alpha) - y]^4 - \frac{2\alpha}{2\sqrt{2}}[x(1+\alpha) - y]^3 \quad 6\left[\frac{\alpha^2}{4}\frac{1}{2}[x(\ldots) - y]^2 + 12\frac{\alpha^2}{4}\frac{1}{4}\xi[x(\ldots) - y]^2\right.$

$24 - 18 \quad \frac{9}{4} + \frac{9}{4} = \frac{9}{2}.4$

$\frac{1}{4}x^4(1 + 4\alpha + 6\alpha^2) + 6x^2y^2$

$15 - 9 \quad \frac{9}{2} - \frac{3}{2}$

$8 - 4\left[\frac{15}{8} - \frac{5}{8}\right]$

$9 - 12 + 3$

$\frac{1}{2}x^4(1 + 4\alpha + 6\alpha^2) + 6x^2(y^2+z^2)(1 + 2\alpha + \alpha^2) + \frac{2(y^4+z^4)}{}$

$+ 6y^2z^2$

$= 8 - 4.\frac{10}{8}$

$\frac{9}{4} + \frac{27}{4} + \ldots$

$= 3$

$= \frac{36}{4}$

$= \frac{1}{2}\left[x^4+y^4+z^4 + 3(x^2y^2+x^2z^2+y^2z^2)\right] + 2\alpha x^4 + 3\alpha x^2(y^2+z^2) + 3\alpha^2x^4 + \frac{3}{2}\alpha^2x^2(y^2+z^2)$

$+ \frac{3}{4}\alpha^2(2x^2+y^2+z^2) - \frac{3}{4}\alpha^2\xi(2x^2+y^2+z^2)$

$\frac{15}{8} - \frac{15}{8}$

150

$\frac{75}{32} - \frac{270}{64}$

$-\frac{9}{64} - \frac{51}{64} \quad -\frac{9}{32} - \frac{63}{32} - \frac{72}{32} - \frac{9}{4} \| -\frac{21}{8} + \frac{57.3}{8}$

$-\frac{120}{64} =$

$-\frac{60}{64}$

171
-21

$\frac{150}{8}$

$$m\ddot{x} = -kx + Re\dot{y}$$

$$m\ddot{y} = -ky - Re\dot{x} + \frac{eR}{\tau}\left(t - \frac{r}{\omega}\right)$$

$$m\overset{4}{x} = -k\overset{2}{x} + \frac{Re}{m}\left[-k\left(\frac{m\ddot{x}+kx}{Re}\right) - Re\ddot{x} + \frac{eR}{\tau}\right]$$

$$\frac{m^2}{k^2}\overset{4}{x} + \left(\frac{2km + R^2e^2}{k^2}\right)\ddot{x} + \ddot{x} + \frac{R^2e^2}{\tau k^2} = 0$$

$$z_1 = 1 - \frac{\sqrt2}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^2}{4} + \frac{\sqrt2}{4}\xi(x-y) - \frac{\sqrt2}{8}(x-y)^3$$

$$+\alpha\left\{\frac12 + \frac{\sqrt2}{4}(x+y) - \frac{\xi}{4} + \frac38(x-y)^2 - \frac{x}{2}(x-y)\right\} + \frac{\alpha^2}{4}\left\{1+\frac{\sqrt2}{2}(x-y)+x\sqrt2 - \frac12 + \frac{3\sqrt2}{4}(x-y)\right\}$$

$$\left\{\frac12 + x\sqrt2 - \frac{\sqrt2(x-y)}{4}\right\}$$

$$z-1 = \left\{-\frac{\sqrt2}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^2}{4}\right\} + \frac{\alpha}{2}\left\{1 - \frac{\sqrt2}{2}(x+y) - \frac{\xi}{2} + \frac34(x-y)^2 - x(x-y)\right\} + \frac{\alpha^2}{8}\left\{1+\frac{\sqrt2}{4}(3x+y)\right\}$$

$$\frac{E(z-1)^4}{\alpha^2} = \frac48\left[1+\frac{\sqrt2}{4}(3x+y)\right]\left[-\frac{\sqrt2}{2}(x-y)+\frac{\xi}{2}-\frac{(x-y)^2}{4}\right]^3 + \frac64\left[1-\frac{\sqrt2}{2}(x+y)-\frac{\xi}{2}+\frac34(x-y)^2 - x(x-y)\right]^2\left[-\frac{\sqrt2}{2}(x-y)+\frac{\xi}{2}-\frac{(x-y)^2}{4} + \frac{\sqrt2}{4}\xi(x-y) - \frac{\sqrt2}{8}(x-y)^3\right]^2$$

$$\frac{a_{30} + \alpha a_{31} + \alpha^2 a_{32}}{(\beta_{10}+\alpha\beta_{11}+\alpha^2\beta_{12})(\beta_{20}+\alpha\beta_{21}+\alpha^2\beta_{22})} = \frac{a_{30}}{\beta_{10}\beta_{20}}\,\frac{\left[1+\alpha\frac{a_{31}}{a_{30}}+\alpha^2\frac{a_{32}}{a_{30}}\right]}{\left(1+\alpha\frac{\beta_{11}}{\beta_{10}}+\alpha^2\frac{\beta_{12}}{\beta_{10}}\right)\left(1+\alpha\frac{\beta_{21}}{\beta_{20}}+\alpha^2\frac{\beta_{22}}{\beta_{20}}\right)}$$

$$= \frac{a_{30}}{\beta_{10}\beta_{20}}\,\frac{1+\alpha\frac{a_{31}}{a_{30}}+\alpha^2\frac{a_{32}}{a_{30}}}{1+\alpha\left(\frac{\beta_{11}}{\beta_{10}}+\frac{\beta_{21}}{\beta_{20}}\right)+\alpha^2\left(\frac{\beta_{12}}{\beta_{10}}+\frac{\beta_{11}\beta_{21}}{\beta_{10}\beta_{20}}+\frac{\beta_{22}}{\beta_{20}}\right)}$$

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 \ldots$$

$$= \frac{a_{30}}{\beta_{10}\beta_{20}}\left[1+\alpha\frac{a_{31}}{a_{30}}+\alpha^2\frac{a_{32}}{a_{30}}\right]\left[1-\alpha\frac{\beta_{11}+\beta_{21}}{\beta_0} - \alpha^2\left(\frac{\beta_{12}+\beta_{22}}{\beta_0}+\frac{\beta_{11}\beta_{21}}{\beta_0^2}\right)+\alpha^2\frac{(\beta_{11}+\beta_{21})^2}{\beta_0^2}\right]$$

$$= \frac{a_{30}}{\beta_{10}\beta_{20}}\left[1+\alpha\left(\frac{a_{31}}{a_{30}}-\frac{\beta_{11}+\beta_{21}}{\beta_0}\right)+\alpha^2\left(\frac{a_{32}}{a_{30}}-\frac{\beta_{11}+\beta_{21}}{\beta_0}\frac{a_{31}}{a_{30}}-\frac{\beta_{12}+\beta_{22}}{\beta_0}-\frac{\beta_{11}\beta_{21}}{\beta_0^2}+\frac{(\beta_{11}+\beta_{21})^2}{\beta_0^2}\right)\right]$$

$$\frac{3}{2}\left\{\left[\frac{\xi}{2}-\frac{(x-y)^2}{4}+\frac{x^2-y^2}{2}\right]^2+\frac{\xi(x^2-y^2)}{2}-\frac{(x^2-y^2)(x-y)^2}{4}-x(x-y)^3-\frac{\xi(x-y)^2}{2}+\frac{3}{4}(x-y)^4 \quad - \quad +\frac{(x-y)^2}{4}\xi-\frac{(x-y)^4}{8}\right\}$$

$$-\frac{x(x-y)^3}{2}+\frac{(x-y)^4}{8}$$

$$\frac{3}{2}\left\{\frac{\xi^2}{4}+\frac{11(x-y)^4}{16}+\frac{(x^2-y^2)^2}{4}-\frac{\xi(x-y)^2}{2}+\frac{\xi(x^2-y^2)}{4}-\frac{(x-y)^2(x^2-y^2)}{2}-x(x-y)^3\right\}$$

$$\frac{1}{16}+\frac{3}{4}-\frac{1}{8}$$

$$\frac{1+12-2}{16}$$

$$\frac{3}{2}\left\{\frac{\xi^2}{2}+\frac{11}{16}\left[2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)\right]+\frac{2x^4+y^4+z^4-2x^2(y^2+z^2)}{4}-\xi\frac{(2x^2+y^2+z^2)}{2}+\xi(2x^2-y^2-z^2)\right.$$

$$1^3+3xy^2$$

$$\left.-\frac{1}{2}(x^4+y^4+x^4+3x^2)^2 \quad -x^4+\frac{y^4+z^4}{2}-2x^4-3x^2(y^2+z^2)\right\}+\frac{2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)}{8}-\frac{2x^4+3x^2(y^2+z^2)}{2}$$

$$-\frac{\xi}{2}(2x^2+y^2+z^2)+\frac{1}{4}\left[2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)\right]$$

$$\left(\frac{1}{2}+\frac{11}{8}+\frac{1}{2}-1+2-1+2\right)+\frac{1}{4}-1$$

$$\frac{3}{2}(1-1-2)=-3$$

$$x^4-2xy+y^2x^2 \quad -y^2x^2+y^3$$

$$\frac{3}{2}\left(\frac{11}{8}+3\right)-\frac{3}{4}$$

$$\frac{3}{2}\left(\frac{1}{2}+\frac{11}{8}+\frac{1}{2}-1+2-1-2\right)+\frac{1}{4}-1$$

$$-1+\frac{1}{2}$$

$$\frac{3}{2}\cdot\frac{3}{8}-\frac{3}{4}=\frac{9}{16}-\frac{3}{4}=\frac{-3}{16}$$

$$\xi^2: \quad \frac{3}{4}(2x^2+y^2+z^2)$$

$$\frac{11}{8}-\frac{3}{2}=\frac{11-12}{8}=-\frac{1}{8}\cdot\frac{3}{2}=-\frac{3}{16}-\frac{3}{4}=-\frac{15}{16}$$

$$\frac{3}{2}\left[\frac{1}{2}+\frac{11}{16}+\frac{1}{4}-1-1-\frac{1}{2}+\frac{1}{4}\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\right]$$

$$+\frac{9}{32}+\frac{1}{8}=\frac{+13}{32}$$

$$\frac{3}{2}\left[1+\frac{33}{8}-\frac{1}{4}-1-\frac{1}{2}+2-1-3-1-\frac{1}{2}+\frac{3}{2}\right]+\frac{3}{4}-\frac{3}{2}$$

$$\frac{3}{2}\cdot\frac{9}{8}-\frac{3}{4}=\frac{3}{2}\left[\frac{9}{8}-\frac{1}{2}\right]=\frac{3}{2}\,\frac{9-4}{8}=\frac{15}{16}$$

$$\frac{3}{2}\left[1-1-2-1\right]=-\frac{9}{2}$$

152

$$= \frac{3\alpha^2}{4}\left\{ \frac{\xi^2}{2} - 4(x^2+y^2)\xi + \frac{15}{8}(x-y)^4 - (x+y)(x-y)^3 + \frac{(x^2-y^2)^2}{2} + 2x(y-x)^3 \right\}$$

$(x-y)^2 +$

$$\frac{15}{8}\left[x^4+y^4+6x^2y^2\right] - x^4 + y^4 + \frac{x^4+y^4-2x^2y^2}{2} - 2x^4 - 6x^2y^2$$

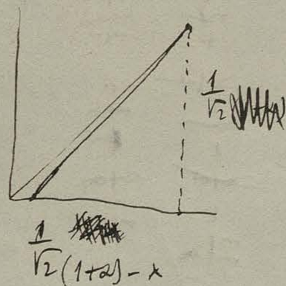
$(x^2-y^2)(x-y)^2$

$$-\frac{5}{8}x^4 + \frac{27}{8}y^4 - \frac{17}{4}x^2y^2$$

$$= \frac{3}{4}\left\{ \xi^2 - 4\xi(y^2+z^2) - \frac{5}{4}x^4 + \frac{27}{8}(y^4+z^4) - \frac{17}{4}x^2(y^2+z^2) \right\} + \frac{2x^4+(y^4+z^4)+6x^2(y^2+z^2)}{8}$$

$$= \{x^4(-\tfrac{1}{4}) \qquad (y^4+z^4)\left(\frac{27}{8}-4+1\right) \qquad x^2(y^2+z^2)\left(-\frac{17}{4}-4+2\right)$$

$$\frac{3}{8}\cdot\frac{3}{4}+\frac{1}{8} = \frac{1}{8}\,\frac{13}{4} \qquad -\frac{17}{8} \quad -\frac{25}{4}\cdot 3$$



$$\sqrt{\frac{1}{2} + \left(\frac{1+\alpha}{\sqrt{2}} - x\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{(1+\alpha)^2}{2} - (1+\alpha)x\sqrt{2} + x^2}$$

$$= \sqrt{1+\alpha+\frac{\alpha^2}{2} - (1+\alpha)x\sqrt{2} + x^2}$$

$$-\frac{3}{16} + \frac{1}{4} = -\frac{11}{16} = \frac{1}{16}$$

$$-\frac{17}{4} - 2 = -\frac{25}{4}\cdot\frac{3}{4} + \frac{3}{4}$$

$$= \frac{3}{4}\left[1 - \frac{25}{4}\right]$$

$$= \frac{3.21}{4}$$

$$n-1 = \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{8} - \frac{\sqrt{2}}{2}\left[x(1+\alpha)-y\right] + \frac{\xi}{2}$$

$$-\frac{1}{4}\left[x(1+\alpha)-y\right]^2 + \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha\left[x(1+\alpha)-y\right] - \frac{\xi\alpha}{4} + \frac{\sqrt{2}}{8}\alpha\left[x(1+\alpha)-y\right] - \frac{\alpha^2}{8}\xi$$

$$-\frac{\sqrt{2}}{16}\alpha^2(x-y) + \frac{3}{8}\alpha(x-y)^2 - \frac{15}{32}\alpha(x-y)^2$$

$$= -\frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^2}{4}$$

$$+\alpha\left\{\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{2}x - \frac{x(x-y)}{2} + \frac{\sqrt{2}}{4}(x+y) - \frac{\xi}{4} + \frac{3}{8}(x-y)^2\right\}$$

$$+\alpha^2\left\{\frac{1}{8} - \frac{x}{4} + \frac{x\sqrt{2}}{4} - \frac{\xi}{8} - \frac{\sqrt{2}}{16}(x-y)\right\}$$

$$\alpha^2\left\{\left[\frac{1}{2} + \frac{x\sqrt{2}}{4} - \frac{\sqrt{2}}{4}(x-y)\right]\left[\frac{-\sqrt{2}(x-y)^3}{4} + \frac{3}{2}(x-y)^2\left[\frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^3}{4}\right]\right]\right.$$

$$+\frac{3}{2}\left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2}(x+y) - \frac{x(x-y)}{2} - \frac{\xi}{2} + \frac{3}{4}(x-y)^2\right]^2\left[-\frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^2}{4}\right]^2$$

$$=\alpha^2\left\{\frac{3}{8}(x-y)^2\xi - \frac{3}{16}(x-y)^4 - \frac{x}{2}(x-y)^3 + \frac{(x-y)^4}{8} + \frac{3}{2}\left[\frac{(x-y)^2}{2} + \frac{\xi^2}{4} + \frac{(x-y)^4}{16} - \frac{\xi(x-y)^2}{4}\right]\right.$$

$$\left.\frac{3}{2}\left[-\frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) + \left[\frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^2}{4} + \frac{1}{2}(x^2-y^2)\right] - \frac{\sqrt{2}}{4}\xi(x+y) + \frac{\sqrt{2}}{8}(x+y)(x-y)^2 + \frac{\sqrt{2}}{2}x(x-y)^2 + \frac{\sqrt{2}}{4}\xi(x-y) - \frac{3\sqrt{2}}{8}(x-y)^3\right]^2\right\}$$

$$z-1 = -\frac{\sqrt{2}}{2}\left[x(1+\alpha)-y\right] + \frac{\xi}{2} - \frac{\left[x(1+\alpha)-y\right]^2}{4}$$

$$+\frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{8} + \frac{\sqrt{2}}{4}\alpha\left[x(1+\alpha)-y\right] - \frac{\xi\alpha}{4} + \frac{3}{8}\alpha(x-y)^2$$

$$= -\frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{x^2-2xy+y^2}{4} + \frac{\sqrt{2}}{4}\xi(x-y) - \frac{\sqrt{2}}{8}(x-y)^3$$

$$x^2 + 2\alpha x^2 + \alpha^2 x^2$$
$$+y^2 \quad -2\alpha xy$$
$$-2xy$$

$$+\alpha\left\{-\frac{x\sqrt{2}}{2} + \frac{(xy-x^2)}{2} + \frac{1}{2} + \frac{\sqrt{2}}{4}(x+y) - \frac{\xi}{4} + \frac{3(x-y)^2}{8}\right\}$$

$$+\frac{\alpha^2}{8} + \frac{\sqrt{2}}{8}\alpha^2(x-y)$$

$$\alpha^2\left\{\frac{4}{8}\ \frac{3}{2}(x-y)^2\left[\frac{\xi}{2} - \frac{x^2-2xy+y^2}{4}\right] + 6\left[\frac{1}{2} - \frac{\sqrt{2}}{4}(x+y) - \frac{\xi}{4} + \frac{3(x-y)^2}{8} + \frac{xy-x^2}{2}\right]^2\right.$$

$$\left\{\left[-\frac{\sqrt{2}}{2}(x-y) + \frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^2}{4}\right]^2 - \frac{\xi(x-y)^2}{2} + \frac{(x-y)^4}{4}\right\}\Bigg\}$$

$$-\frac{(x-y)^4}{4}$$

$$= \alpha^2\left\{\frac{3}{4}\left[(x-y)^2\frac{\xi}{2} - \frac{(x-y)^4}{4}\right] + \frac{3}{2}\left[1 - \frac{\sqrt{2}}{2}(x+y) - \frac{\xi}{2} + \frac{3(x-y)^2}{4} + x(y-x)\right]^2\right.$$

$$\frac{3}{2}\left[\frac{1}{2}(x-y)^2 - \sqrt{2}(x-y)\frac{\xi}{2} + \frac{\sqrt{2}(x-y)^3}{4} + \frac{\xi^2}{4} + \frac{5(x-y)^4}{16}\right.$$

$$-\frac{\sqrt{2}}{2}(x-y)^2(x+y) + (x^2-y^2)\xi - \frac{(x-y)^3(x+y)}{2} \quad -\frac{3\xi(x-y)^2}{4}\Bigg]\Bigg[1 - \sqrt{2}(x+y) + \frac{(x+y)^2}{2} - \xi + \frac{3(x-y)}{2}\Bigg]^2$$

$$+\frac{(x^2-y^2)^2}{4} - \frac{(x-y)^2}{2}\xi + \frac{3(x-y)^4}{4} + x(y-x)^3 \quad +2x(y-x) + \frac{\sqrt{2}}{2}\xi(x+y) - \frac{3\sqrt{2}}{4}(x-y)^2(x+y) - \frac{\sqrt{2}}{4}(y^2-x^2)$$

$$+\xi^2 \ldots \left[-\frac{\xi}{2} + \frac{3(x-y)^2}{4} + x(y-x)\right]^2$$

$$= \frac{3}{4}\alpha^2\left\{-2(x^2+y^2)\frac{\xi}{2} + \frac{15}{8}(x-y)^4\xi + \left[\frac{(x-y)^2}{4} + \frac{\xi^2}{2} - \frac{5\xi(x^2-y^2)}{2} + \frac{2(x^2-y^2)\xi}{4} - \frac{(x^2+y^2)\xi}{2}\right.\right.$$

$$+\frac{5(x-y)^4}{8} - \frac{(x-y)^3(x+y)}{4} + \frac{3(x-y)^4}{2} + \frac{(x^2-y^2)^2}{2} + \frac{2x(y-x)^3}{4}\Bigg]$$

$$\frac{3}{2} + \frac{5}{8} - \frac{1}{4} = \frac{12+5-2}{8} = \frac{15}{8}$$

$-$

158

$\frac{9}{4}x^2$

$-\frac{3}{8}(5x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2z^2)+2y^2z^2)$

$+\frac{3}{16}[10 \quad +3(\quad) \quad +15 \quad +6 \quad]$

$-\frac{5}{64}[2 \quad +1(\quad) \quad +6 \quad]$

-24, $+36$; -144, $+120$; -48, $+72$

$\frac{-120+120}{64} -10x^4 \quad +7(y^4+z^4) - 54x^2(y^2z^2) + 24y^2z^2$

$+\frac{9}{32}[2x^2+y^2+z^2]$

$=\frac{9}{32}[2x^2+9(y^2z^2)]$

$-\frac{3}{16}[5x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2+z^2)+2y^2z^2]$

$+\frac{9}{32}[15x^4+2(y^4+z^4)+15x^2(y^2z^2)+4y^2z^2]$

$-\frac{15}{128}[30x^4+7(y^4+z^4)+48x^2(y^2z^2)+12y^2z^2]$

$+\frac{7.15}{256}[2x^4+y^4+z^4+6x^2(y^2z^2) \quad]$

$=\frac{5.75}{128}x^4+\frac{131}{256}(y^4+z^4)+\frac{9}{32}y^2z^2+\frac{157}{128}x^2(y^2z^2)$

$-\frac{300}{128}$ $\quad -\frac{70}{128}$ $\quad -\frac{120}{128}$ $\quad -\frac{480}{128}$

375, -300, $\frac{75}{128}$; 131, -140, $\frac{-9}{256}$; 323

-120, $+36$, $\frac{-84}{128}=$

$+\frac{6}{16}-\frac{35}{128}+\frac{7.15}{256}$ $\quad +\frac{35}{256}$

$+\frac{9}{8}-\frac{15}{32}$ $\quad 24$, -15, 32

$\frac{9}{32}-$

-150, $+105$, $\frac{-45}{128}$ $+15\left(\frac{9}{32}-\frac{1}{16}\right)$ $+\frac{7.15}{32}$

96, 35, 131

$-\frac{9}{8}+\frac{9.15}{32}-\frac{5.48}{128}+\frac{3.7.15}{128}$

$-\frac{3}{8}+\frac{9}{8}-\frac{15.12}{128}$

$\frac{6}{8}-\frac{45}{32}$

420, -45, $\frac{375}{128}=\frac{5.75}{128}$

$-\frac{18}{16}+\frac{9.15}{32}-\frac{15.12}{32}+\frac{21.15}{128}$

$-\frac{12.15}{128}$

210, 105, 315, 186, 159

144, 12, 156

$-\frac{144}{128}$ $\quad \frac{9.15}{128}$

135, -144, $-\frac{9}{128}$

21, 105, 315, -240, $-\frac{144+540+75}{128}$

615, -144, $\frac{471}{128}$, 157

$\frac{24-45}{32}=\frac{-21}{32}$

$\alpha^2(y^4+z^4)\left[\frac{3}{16} - \frac{15}{16} + \frac{35\cdot 7}{128} - \frac{35\cdot 9}{4\cdot 64}\right]$

$-\frac{12}{16}$ $\quad + 245 \quad = \frac{1}{16}\left[-12 + \frac{245}{8} - \frac{315}{16}\right]$

-96
-630
-726
$+245$
$\frac{481}{128}$

120
72
-192
-315
-507
$+490$
$-\frac{17}{16}\cdot\frac{1}{16}$

$\frac{15}{16}x^4\left(-\frac{13}{2} + \frac{35}{4} - \frac{21}{8}\right)$

-52
-21
-73
$+70$
$-\frac{3}{8}\,\frac{15}{16} =$

$\left[\frac{9}{8} - \frac{255}{32} + \frac{210}{16} - \frac{945}{4\cdot 32}\right]$

$= \frac{1}{32}\left[36 - 255 + 420 - \frac{945}{4}\right]$

36
456
-255
201
804
-945
141

$(y^4+z^4)x^2\alpha^2\left[\frac{18}{16} - \frac{15\cdot 15}{32} + \frac{35\cdot 48}{128} - \frac{35\cdot 9\cdot 3}{4\cdot 28}\right]$

$+\frac{35\cdot 21}{128}$

144
-1020
$+735$
-879
-900

144
-900

$-\frac{21}{128}$ $\quad -\frac{21}{32}$

$\frac{9}{8}\xi^2 - \frac{3}{4}\xi^2 + \frac{3}{16}\xi^2 + \frac{3}{16}(x^4y^4+y^4z^4+z^4x^4)$

$\frac{18-12+3}{16} = \frac{9}{16}\xi^2 = \frac{9}{16}\left[x^4+y^4+z^4\right] + \ldots]$

$\frac{3}{2}(3\ 1\ 1)$
$-\frac{3}{8}(2\ 1\ 1)$
$=\frac{3}{4}\left(\frac{5}{8} + \frac{3}{8}\ \frac{3}{8}\right)$

Nernst Wärmetheorem

$$S = \int \frac{\delta Q}{\theta} + \text{const}$$
$$S_{\theta=0} = 0$$
$$\Bigg\} \quad S = \int_0^\theta \frac{\delta Q}{\theta}$$

Takie tak $F = U - TS$

Dla izotermicznych: $dU - T\,dS = dU - \delta Q = dF = dW$

ogólnie $\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} - S - T\frac{dS}{dT}$

Nernst: $\lim \frac{dA}{dT} = 0$

dla systemu skondensowanego gdzie $dW = 0$

~~ogólnie $\delta Q = C_p\,dT$~~

$$\frac{\delta Q}{T} = C_p\,dT = C_v\,dT + A\,p\,dv$$

$$S = \int_0^T \frac{C_p\,dT}{T}$$

zatem $\lim_{T=0} C_p = 0$

---

2 Fazy allotropiczne ciał skondensowanych

$$\Phi = \Phi'$$

$$\underbrace{U' - U + p(V - V')}_{} - T(S' - S) = 0$$

r ciepło przemiany stanu z Uniwersalnego wzoru

$$r = T\int_0^T \frac{C_p' - C_p}{T}\,dT$$

Reakcje chemiczne $\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots}{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots} = k$

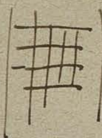
Temperatura
$$\frac{\partial}{\partial \theta}(\log K) = \frac{r}{R\theta^2}$$

Nernst: $R \log K = \int_0^\theta \left(\frac{\partial r}{\partial T}\right) \frac{dT}{T} - \frac{r}{\theta}$

Znaczenie ?

Pojęcie Entropii według Boltzmanna prawdopod.

$$S = \frac{H}{\frac{N}{k}} \lg W$$



wielkość komórki ?

obojętne o ile dość duże (?) zmiana stałej entropii

więc stała określona jeśli wielkość elementarnego obszaru określona

---

Wzór Plancka z przemiennowaniem

Vibr. Energii $\quad 0 \quad \varepsilon \quad 2\varepsilon \ldots 3\varepsilon \quad 4\varepsilon \ldots$

Prawdopod. $\quad 1 : e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} : e^{-\frac{2\varepsilon}{k\theta}} : \ldots$

Energia przeciętna: $$\frac{\varepsilon\left[e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} + 2e^{-\frac{2\varepsilon}{k\theta}} + 3e^{-\frac{3\varepsilon}{k\theta}} \ldots\right]}{1 + e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}} + e^{-\frac{2\varepsilon}{k\theta}} \ldots} = \frac{\varepsilon e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{k\theta}}} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k\theta}} - 1}$$

kładąc $\varepsilon = h\nu$

$$E = N \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}$$

$h = 6{\cdot}55 . 10^{-27}$ erg × sek.

wzór na (?) dla K_λ =

$$K_\lambda = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{\frac{ch}{k\lambda\theta}} - 1}$$

Rayleigh $\quad K_\lambda = \frac{ck\theta}{\lambda^4}$

Energia kinet. drobiny $E = 5 . 10^{-14}$

$\varepsilon = h\nu$ dla promieni $\lambda = 1\mu$

$= 6{\cdot}5 . 10^{-27} . \frac{3 . 10^{10}}{10^{-4}} = 2 . 10^{-13}$

W zastosowaniu do ciepła właściwego ciał stałych (Einstein):

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}$$

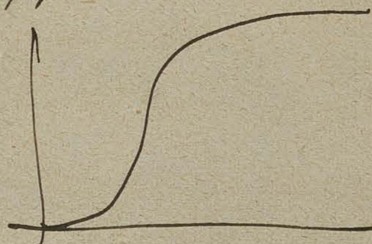
((dla niektórych ciał $h = k\theta$!

$$\frac{h}{k} = \beta$$

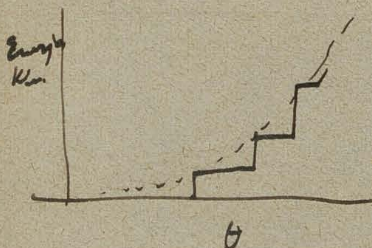
$$\mu c = \frac{3R}{2}\left\{\left(\frac{\beta\nu}{\theta}\right)^2 \ldots + \left(\frac{\beta\nu}{2\theta}\right)^2 \ldots\right\}$$

$$\mu c = 3\underbrace{Nk}_{3R \,=\, 5{,}94} \;\Big\|\; \underbrace{\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{\theta}} - 1}\right)}_{\left(\frac{\beta\nu}{\theta}\right)^2 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{\theta}}}{\left[e^{\frac{\beta\nu}{\theta}} - 1\right]^2}}$$

jakościowo popierane N–Linde.



Więc przy niskich temp. przeważna część atomów w spoczynku, tylko niektóre się ruszają (porachunek zatem do Nernsta)
Wartości kwantów energii tylko wielokrotne $\varepsilon = h\nu = \beta k\nu = \frac{R}{N}\beta\nu$



Sukler

$\Delta\theta$:

Energia przy $\Delta\theta$:

$$\bar{E} = \frac{\varepsilon}{N} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k\Delta\theta}} - 1}$$

$$\Delta\theta_1 = \frac{1}{k}\frac{\varepsilon}{\lg N}$$

$$\frac{2\varepsilon}{N} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k\Delta\theta_2}} - 1}$$

$$\Delta\theta_2 = \frac{\varepsilon}{k(\lg N - \lg 2)}$$

$$\Delta\theta_3 = \frac{\varepsilon}{k(\lg N - \lg 3)}$$

Eucken Wodór   powietrze 4·97

$k = 1·4$ $c_v \mu = 4·82$ (2730)

4·99	197
3·62	110
3·25	91
3·14	80
3·00	60
2·98	180

$c_p - c_v = R$

$\mu c_v (k-1) = H$

w razie gazu jednoatom.

$k = 1\,2/3$

$\mu c_v = \frac{3}{2} H = 3$

w razie gazu dwuatom.

$\mu c_v = \frac{5}{2} H = 5$

Wyjątki stopnie swobody!

---

pierwotnie

Wystąpienie (Plancka absorpcja normalna

emisja kwantowa

Poincaré

Badanie przy niskich temperaturach!

Lindemann $\nu = \sim \sqrt{\frac{\theta_s}{M \sqrt[3]{a^2}}}$ a = Atomvol.

	ν gef.	ber ↑	
Pb	1·2	1·4	$\cdot 10^{12}$
Pt	3·1	3·1	
Ag	3·3	3·2	
Cu	5·3	5·7	
Si	10·7	7·0	
Graf	22·6	19·3	
diam	27·3	20·8	

$$C_v = \frac{3}{2} R \left\{ \frac{\left(\frac{\beta\nu}{\theta}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{\theta}}}{\left[e^{\frac{\beta\nu}{\theta}} - 1\right]^2} + \frac{\left(\frac{\beta\nu}{2\theta}\right)^2 e^{\frac{\beta\nu}{2\theta}}}{\left[e^{\frac{\beta\nu}{2\theta}} - 1\right]^2} \right\} + a\,\theta^{3/2}$$

162

$dS = \frac{\delta \varphi}{\theta}$

dla wst stałych $S = \int_0^\theta C_p \frac{d\theta}{\theta} + \varphi$

c_p dąży $= 0$

$c_p = c_v = 0 = \quad \alpha = 0$

wyc tekie

$\lim \frac{dU}{dt} = c_v = 0$

dla tekie

$U - TS = A$

$\frac{dA}{dt} = \frac{dU}{dt} - S - T\frac{dS}{dt}$
$= 0$

ciepło transformacyjne ...

$U' - TS' + pV' = U - TS + pV$

$\underbrace{U' - U + p(V' - V)}_{r} = T(S' - S) = T\int_0^T \frac{C'_p - C_p}{T} dt$

Dwinstad $\quad r = 1.57 + 1.15 \cdot 10^{-5} T^2 \qquad C'_p - C_p = 2.3 \cdot 10^{-5} T$

$T = 368.5$ ... 368.4

$T = \frac{r}{\int_0^T \frac{C_p}{=}}$

	T	Lindemann α ·10⁶	C_p	Grüneisen
Al	187.7	168	3.81.	0.99
				1.03
	83.5	98		0.98
	50.6	38		
Cu	189.1	124	2.63.	0.96
	83.2	75		~~…~~ 86
	50.5	49		~~…~~ 1.21
Zn	~~…~~	83	1.55	1.13
		65		0.99
		37		0.87
Ag		156	3.02	0.95
		132		1.00
		98		1.04
Pb		266	4.11	1.10
		203		0.88
		198		1.02

$S =$ [illegible] $= (C_p \lg \theta - H \zeta_r + k)$

$\frac{z}{\theta}$

$$dW = C e^{-\frac{1}{k\theta}E} \, dp_1 \, dp_2 \ldots$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

$$\int x^2 e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$$

$$\frac{m}{2} \frac{\int \xi^2 e^{-\frac{\xi^2}{k\theta}} d\xi}{\int e^{-\frac{\xi^2}{k\theta}} d\xi} = k\theta \frac{\int z^2 e^{-z^2} dz}{\int e^{-z^2} dz} = \frac{k\theta}{2}$$

Cała energja kinet. drobiny $= \frac{3k\theta}{2}$ || ogólnie $E = \alpha p^2 + \beta q^2 + \ldots$

$$\overline{\alpha p^2} = \alpha \frac{\int p^2 e^{-\frac{\alpha p^2}{k\theta}} dp}{\int e^{-\frac{\alpha p^2}{k\theta}} dp} = \frac{k\theta}{2}$$

ciepło właściwe gazu jednoatomowego

$$= \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{3Nk\theta}{2}\right) = \frac{3Nk}{2} = \frac{3H}{2}$$

$$\mu(c_p - c_v) = H = (k-1)\frac{3H}{2}$$

$$k - 1 = \frac{2}{3}$$

$$k = 1\tfrac{2}{3}$$

~~dwuatom~~ ~~[illegible]~~ [illegible] $\frac{5H}{2}$ $\qquad \frac{6H}{2}$

$k = 1\frac{2}{5}$ $\qquad 1\frac{1}{3}$

Ciało stałe: $L + U = \text{const}$ $\qquad$ ~~$U = \alpha x^2 + \beta y^2 + \gamma z^2 + \ldots$~~

$L = \frac{m}{2}\xi^2$ $\qquad$ ~~$L = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 + \ldots)$~~

$\overline{L} = \overline{U}$

$$\mu C_v = 3H = \frac{3 \cdot 8 \cdot 10^7}{4 \cdot 10^7} = 5{\cdot}94$$

Tymczasem $\overline{E} = \frac{\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon}{k\theta}} - 1} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\theta}} - 1}$ || dla małych $h = k\theta$

$$\frac{h}{k} = \beta$$

$$= \frac{k\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{\theta}} - 1}$$

$$c = 3H \frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{\beta\nu}{e^{\frac{\beta\nu}{\theta}} - 1}\right) = \underset{5{\cdot}94}{3H}\left(\frac{\beta\nu}{\theta}\right)^2 \frac{e^{\frac{\beta\nu}{\theta}}}{\left[e^{\frac{\beta\nu}{\theta}} - 1\right]^2}$$

$$\frac{e^{\frac{1}{x}}}{x^2\left(e^{\frac{1}{x}}-1\right)^2} = \frac{e^{\frac{1}{x}}}{\left[x\left(e^{\frac{1}{x}}-1\right)\right]^2}$$

$x=0$ $\lim_{x=0}\left(\frac{1}{x^2 e^{\frac{1}{x}}}\right)=0$

$x=\infty$ $\frac{\delta^2 e^\delta}{\left(\delta+\frac{\delta^2}{2}\right)^2} = \frac{e^\delta}{\left(1+\frac{\delta}{2}+\frac{\delta^2}{3!} \dots\right)}$

$$\frac{e}{(e-1)^2} = \frac{2.78}{(1.78)^2}$$

1246
1424
3.17

C (Graphit)	−186 − 79	0.075	[illegible]
	−79 + 18	141	
	−50.3	114	H. F. Weber
	−10.7	144	
	10.8	160	
	138	254	
	249	325	
	642	445	
	822	454	
	977	467	

Pt	−186 18	0.0293	[illegible]
	18 − 100	0324	
	100°	0275	Tilden
	500	0344	
	1000	0409	
	1500	0461	
Ag	−186 −79	0.0496	
	−79 18	0.0544	
	500°	0.0581	
	700°	0.0590	
Al	−250	0.143	
	−100	189	
	0	209	
	100	223	
	250	238	
	500	274	
	625	308	[illegible]

Millikan ? $r = 9 - 40 . 10^{-5}$ cm $\qquad e = 4{\cdot}90 . 10^{-10}$ $\qquad$ największy $\delta < 2\%$

Regener " $r = 3{\cdot}4 - 8 . 10^{-5}$ $\qquad$ 10%

Ehrenhaft $\quad Ag \quad 0{\cdot}35 - 1{\cdot}5$; $P + H_2O \quad 1{\cdot}7 - 5{\cdot}8$ $\Big\} 10^{-5}$ $\qquad$ aż do $0{\cdot}2 . 10^{-10}$

Przibram

Dyskusja. $\qquad$ Ruch Browna?

Tak że [illegible] wielokrotne pomiary

Np.

S: 6·3 5·2 5·3 5·4 4·6 5·1 5·0 5·0 5·7 4·8 4·5 4·2 4·7 ... } 88
steigend $\qquad t_m = 5{\cdot}00$

F: 8·1 8·9 8·3 7·5 7·4 7·7 7·7 7·5 8·0 8·1 $\qquad$ 89
fallend $\qquad t_m = 8{\cdot}09$

---

wzór Brown-Einst

$$\overline{\Lambda^2} = \frac{2H\theta}{N} B t \qquad B = \frac{1}{6\pi\mu a}$$

$$l = v_2 t + \Delta$$

$$\dot{x} = \sqrt{\frac{\overline{\Lambda^2}}{t}} = \quad \longrightarrow \quad \overline{\lambda^2} = \frac{v_2^2}{n} \sum \frac{(\Delta t)^2}{t} = \frac{2H\theta}{N} B$$

$$v_1 = B(eX - mg) \qquad v_2 = Bmg$$

$$m = \frac{v_2}{Bg} \qquad e = \frac{v_1 + v_2}{BX} = \frac{v_1 + v_2}{X} \frac{2H\theta}{\overline{\lambda^2}} \frac{1}{N}$$

Tabelle II zestaw p. 37

Cunningham

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a\, k} \qquad \Bigg\| \qquad k = \left[1 + \frac{f\, 6{\cdot}3\, \frac{l}{a}}{f + 2(1-f)}\right]^{-1}$$

	$m \cdot 10^{15}$	t_2	n		
~~[illegible]~~	573	5·11	4	4·77	+
~~219~~	478	5·52	4	4·54	–
~~252~~	472	6·18	1	5·12	+
~~269~~	438	6·24	4	4·67	–
~~199~~	429	8·68	6	4·50	–
438					
	128	10·28		4·14	+
	121	7·82	1	4·97	+
	119	12·90	1	5·05	–
	108	8·65	2	4·78	–
	104	11·72	1	5·40	+

$$\frac{4\mu y'}{(1-y')^2} = 2 - \frac{(1-y'-y'x\sqrt{\mu})^2}{4\mu y'(1+x\sqrt{\mu})}$$

$$\sqrt{\mu}\ \frac{y'x\sqrt{\mu}}{(1-y')^2} = \frac{1}{4}\ \frac{4\mu y' e^{2\sqrt{\mu}} - (1-y'e^{x\sqrt{\mu}})^2}{2\sqrt{\mu y'}\, e^{\frac{x}{2}\sqrt{\mu}}(1-y'e^{x\sqrt{\mu}})} + \frac{1}{2}\lg(\quad)$$

$$2 - \frac{4\mu y'}{(1-y')^2} = \frac{\left[1-y'e^{2\sqrt{\mu}}\right]^2}{4\mu y' e^{x\sqrt{\mu}}} = v^2$$

$$\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1-y'e^{2\sqrt{\mu}}} - \frac{1}{1-y'}\right] = \frac{1}{4}\left[\frac{1}{v} - v\right] + \frac{1}{2}\lg v$$

$$+ \frac{\mu y'^2}{(1-y')^2}$$

$$\frac{2-v^2}{4}x = \frac{1}{4}\ \frac{1-v^2}{v} + \frac{1}{2}\lg v \qquad v = 1+\delta$$

$$= \frac{1}{4}\left[1-\delta-\delta^2-\delta^3 - 1 - \delta\right] + \frac{1}{2}\left[\delta - \frac{\delta^2}{2} + \frac{\delta^3}{3}\right]$$

$$\frac{x}{4} = \;\; - \frac{\delta^2}{2} \qquad \delta$$

$$v = \frac{1-y'e^{2\sqrt{\mu}}}{2\sqrt{\mu y'}\, e^{\frac{x}{2}\sqrt{\mu}}}$$

$$\frac{4\mu y'}{(1-y')^2} = 2 - \frac{(1-y'-y'x\sqrt{\mu})^2}{4\mu y'(1+x\sqrt{\mu})} = 2 - \frac{(1-y')^2}{4\mu y'} + \frac{(1-y')\,x\sqrt{\mu}}{2\mu} + \frac{(1-y')^2}{4\mu y'}x\sqrt{\mu}$$

$$+ \frac{x(1-y')}{4y'\sqrt{\mu}}\left[(1-y') + 2y'\right]$$

$$= \frac{x(1-y'^2)}{4y'\sqrt{\mu}}$$

$$\beta, \gamma', \gamma = fc.(\alpha, c, \xi)$$

$$n_1 = \frac{4\beta\gamma' e^{x\sqrt{2\alpha\beta}}}{\left[1-\gamma' e^{x\sqrt{2\alpha\beta}}\right]^2} \qquad x < \xi$$

$$n_1 = \frac{c^2}{n_2} = c\left[\frac{\gamma e^{x\sqrt{2\alpha c}}-1}{\gamma e^{x\sqrt{2\alpha c}}+1}\right]^2 \qquad x > \xi$$

$\gamma > 1$

I). $n_1 = n_1 \Big|^{x=\xi}$

II). $\int_0^a n_1\,dx = \int_a^\infty (n_2 - n_1)\,dx$

III). $\frac{c^2}{n_1}\Big|_a + n_1\Big|_0 = 2c$

(I). $$\frac{4\beta\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}}{\left[1-\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}\right]^2} = c\left[\frac{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1}{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}\right]^2$$

(III). $$c\left[\frac{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1}\right]^2 + \frac{4\beta\gamma'}{(1-\gamma')^2} = 2c$$

$\beta \sim c$

$a \sim \frac{1}{cx^2}$

(II). $$4\sqrt{\frac{\beta}{2\alpha}}\left[\frac{1}{1-\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}} - \frac{1}{1-\gamma'}\right] = \frac{8c}{\sqrt{2\alpha c}}\left[\frac{-\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}}{2\left[\gamma^2 e^{2\xi\sqrt{2\alpha c}}-1\right]} + \frac{1}{4}\lg\left[\frac{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1}\right]\right]$$

Dla $c=0$:

$$\frac{4\beta\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}}{\left[1-\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}\right]^2} = 0$$

$$4\beta\gamma' = 0$$

$$4\sqrt{\frac{\beta}{2\alpha}}[\cdot\; - \;] = 0$$

$\Big\}\ \beta = 0$

$\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}} = a$

$\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}} = b$

(II). $$\sqrt{\beta}\left[\frac{1}{1-\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}} - \frac{1}{1-\gamma'}\right] = \sqrt{c}\left[\frac{-\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}}{\gamma^2 e^{2\xi\sqrt{2\alpha c}}-1} + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1}\right)\right]$$

[illegible]) $e^{\xi\sqrt{2\alpha c}} \neq 1$

$$\frac{4\beta\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}}{\left[1-\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}\right]^2} = c\left[\frac{\gamma-1}{\gamma+1}\right]^2 \qquad \sqrt{\beta}\left[\frac{1}{1-\gamma' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}} - \frac{1}{1-\gamma'}\right] = \sqrt{c}\left[\frac{-\gamma}{\gamma^2-1} + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)\right]$$

$$c\left[\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right]^2 + 4\beta\gamma' = 2c$$

Supp. $v = 1+\delta$

$$(\underbrace{2+2\delta - 1 - 3\delta}_{1-\delta})e^{\mu^2} = \left[1-(1-2\delta)\frac{e^{\mu^2}}{\mu}\right]^2$$

$$e^{\mu^2} = \left[1+\delta-(1-\delta)\frac{e^{\mu^2}}{4\mu}\right]^2 = \left[1-\frac{e^{\mu^2}}{4\mu}+\delta\left(1+\frac{e^{\mu^2}}{4\mu}\right)\right]^2$$

$$\sqrt{\mu}\left\{\frac{1}{1-(1-2\delta)\frac{e^{\mu^2}}{4\mu}} - \frac{1}{1-\frac{1-2\delta}{4\mu}}\right\} = -\frac{\delta}{2}+\frac{\delta^2}{4}+\frac{1}{2}\left(\delta-\frac{\delta^2}{2}\right) = 0$$

$= \delta^3$

u bardzo małe!

$$\frac{1-v^2}{4v} = \frac{-2\delta-\delta^2}{4(1+\delta)} = -\frac{\delta}{2}\;\frac{1+\frac{\delta}{2}}{1+\delta} = -\frac{\delta}{2}\left(1+\frac{\delta}{2}\right.$$

$$= -\frac{\delta}{4}[2+\delta][1-\delta-\delta^2]$$

$$= -\frac{\delta}{4}\left[2+\delta-2\delta-\delta^2-2\delta^2-2\delta^3\right]$$

$$= -\frac{\delta}{2}+\frac{\delta^2}{4}+\frac{3\delta^3}{4}$$

$$+\frac{1}{2}\left[\delta-\frac{\delta^2}{2}+\frac{\delta^3}{3}-\frac{\delta^4}{4}\right]$$

$$= \left(\frac{3}{4}+\frac{1}{6}\right)\delta^3 = \frac{11}{12}\delta^3$$

~~W każdym razie $\mu = \ldots = f(v) = k.\left[\frac{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1}\right]$~~

~~wynikają z tego prawa w stronie danej~~

~~$\mu = \mu_0 = \sqrt{\frac{\beta}{c}} = \text{const}$~~

~~$v = v_0 = \frac{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}{\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1} = \text{const}$~~

~~$\gamma e^{\xi\sqrt{2\alpha c}} = \frac{v+1}{v-1}$~~

~~$\gamma = \frac{v+1}{v-1}e^{-\xi\sqrt{2\alpha c}}$~~

~~zatem:~~

~~$$n_1 = c\left[\frac{\frac{v+1}{v-1}e^{(x-\xi)\sqrt{2\alpha c}}-1}{\frac{v+1}{v-1}e^{(x-\xi)\sqrt{2\alpha c}}+1}\right]^2 \quad \xi<x<\infty$$~~

więc ogólnie $\beta = c\mu$

$\gamma' = \text{const} =$

~~$y = \frac{z}{(z-1)^2}$~~

~~$\frac{dy}{dz} = \frac{1}{(z-1)^2} - \frac{2z}{(z-1)^3} = -\frac{(z+1)}{(z-1)^3} < 0$ $z>1$~~

~~więc maleje przy $\gamma' > 1$~~

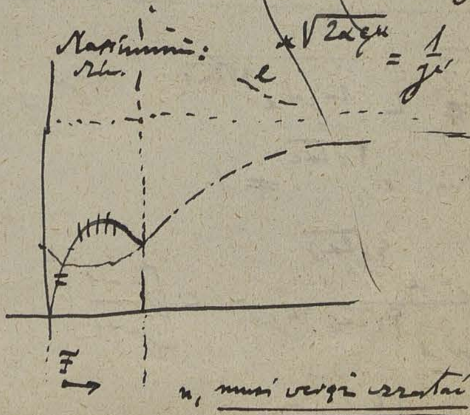
~~$$n_1 = \frac{4c(\mu\gamma')e^{x\sqrt{2\alpha c\mu}}}{\left[1-\gamma' e^{x\sqrt{2\alpha c\mu}}\right]^2}$$~~

$$\frac{d}{dz}\left[\frac{(1-\gamma' z)^2}{2}\right] = -\frac{1}{2^2}+\gamma'^2 = 0$$

$\gamma' = \frac{1}{2}$

Maximum:

$e^{x\sqrt{2\alpha c\mu}} = \frac{1}{\gamma'}$



n_1 musi więc wzrastać od tego ku ...!

W każdym razie $y \; y' \; \mu \; z$ } 3 równania

zatem $y = f_1(z)$ $\qquad x = \xi\sqrt{2\alpha c}$ $\qquad \mu = \frac{f}{c}$

$y' = \varphi_1(z)$

$\mu = \psi_1(z)$

Dla $c=0$ $\qquad z=0$ ~~many μ=0~~

(I) $\frac{4\mu y'}{[1-y']^2} = \left[\frac{y-1}{y+1}\right]^2$

(III) $\frac{y'}{[1-y']^2} = \frac{1}{4\mu}\left[2-\left(\frac{y+1}{y-1}\right)^2\right]$

(II) $\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1-y'} - \frac{1}{1-y'}\right] = \frac{y}{1-y^2} + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{y+1}{y-1}\right) = 0$

$\frac{y+1}{y-1} = v_0 \qquad \frac{y}{1-y^2} = \frac{1-v^2}{4v}$

$\frac{y+1}{y-1} = e^{Y} \qquad = \frac{1}{4}(e^{-Y}-e^{Y})$

$y = \frac{1}{2}(e^{Y}-e^{-Y})$

(I III) $\left(\frac{y-1}{y+1}\right)^2 = 2-\left(\frac{y+1}{y-1}\right)^2$

~~$v^2 - 2 + \frac{1}{v^2} = 0$~~

~~$\left(v - \frac{1}{v}\right)^2 = 0$~~

$\frac{y-1}{y+1} = 1$

$y = \infty$

$\frac{4\mu y'}{(1-y')^2} = 1 \qquad 4\mu y' = (1-y')^2$

$\mu = \frac{(1-y')^2}{4y'}$

~~(II) $\sqrt{\mu}\,\frac{y'(e^{2\sqrt{\mu}}-1)}{(1-y')(1-y'e^{2\sqrt{\mu}})} = \frac{1}{2}\lg\left(\frac{u+1}{u-1}\right) - \frac{u}{u^2-1}$~~

~~$\frac{y' \, 2\sqrt{\mu}}{(1-y')^2} =$~~

$\frac{4\mu y'}{(1-y')^2} = 2 - \frac{(1-y')^2}{4\mu y'}$

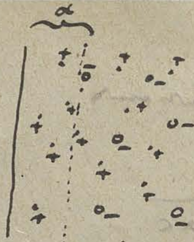
$\frac{4\mu y'}{(1-y')^2} = $ ~~$2-\left(\frac{y'e^{2}+1}{y'e^{2}-1}\right)^2$~~ $= 2 - \frac{\left[1-y'e^{2\sqrt{\mu}}\right]^2}{4\mu y' e^{2\sqrt{\mu}}}$

$\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1-y'e^{2\sqrt{\mu}}} - \frac{1}{1-y'}\right] = \frac{1}{4}\,\frac{2\sqrt{\mu y'}\,e^{\frac{2\sqrt{\mu}}{2}}}{1-y'e^{2\sqrt{\mu}}} - \frac{1}{4}\,\frac{1-y'e^{2\sqrt{\mu}}}{2\sqrt{\mu y'}\,e^{\frac{2\sqrt{\mu}}{2}}} + \frac{1}{2}\lg\left(\frac{1-y'e^{2\sqrt{\mu}}}{2\sqrt{\mu y'}\;e^{\frac{2\sqrt{\mu}}{2}}}\right)$

$= \frac{1}{2}\sqrt{\mu y'}\;\frac{1-\frac{2\sqrt{\mu}}{2}}{\underbrace{1-y'-y'\,2\sqrt{\mu}}}$

$\left[\frac{1-\frac{2\sqrt{\mu}}{2}}{1-y'} + \frac{y'\,2\sqrt{\mu}}{1-y'}\right] - \frac{1}{8}\frac{1}{\sqrt{\mu y'}}\left[1-y' - y'\,2\sqrt{\mu} + \frac{2\sqrt{\mu}}{2}\right]$

$\rho = \varepsilon \left[N_c U_c v_c - N_a U_a v_a \right]$



$+RT N_c \frac{\partial U_c}{\partial x} dx = \left[\int_0^x - \int_x^\infty \rho \, dx \right] \cdot \frac{2\pi}{K} \cdot U_c N_c \varepsilon v_c$

$= -\frac{4\pi}{K} \varepsilon U_c N_c v_c \underbrace{\int_x^\infty \rho \, dx}_{q_x}$

$\int_0^\infty \rho \, dx = 0$ alebo teda $\int_\alpha^\infty = 0$

$\int_0^x = -\int_x^\infty$

$x > \alpha$

$\frac{4\pi q \varepsilon}{KRT} = -\frac{1}{v_c} \frac{1}{U_c} \frac{\partial U_c}{\partial x} = \frac{1}{v_a} \frac{1}{U_a} \frac{\partial U_a}{\partial x}$

$\frac{\partial q}{\partial x} = -\rho \varepsilon$

$= -\frac{1}{v_c} \frac{\partial}{\partial x} (\lg U_c) = \frac{1}{v_a} \frac{\partial}{\partial x} (\lg U_a)$

$\frac{4\pi q \varepsilon}{KRT} N_c U_c v_c = -N_c \frac{\partial U_c}{\partial x}$

$N_a U_a v_a = N_a \frac{\partial U_a}{\partial x}$

$\frac{\partial}{\partial x} \lg (U_a^{\frac{1}{v_a}} U_c^{\frac{1}{v_c}}) = 0$

$\boxed{U_a^{\frac{1}{v_a}} \cdot U_c^{\frac{1}{v_c}} = const}$

$\frac{4\pi q}{KRT} \frac{\partial q}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} (N_c U_c + N_a U_a)$

$\lg U_a^{\frac{1}{v_a}} = -\lg U_c^{\frac{1}{v_c}}$

$= \frac{4\pi \varepsilon}{KRT} \int_0^x q \, dx + const$

$N_c(U_c - 1) + N_a(U_a - 1) = \frac{2\pi}{KRT} q^2$

$C = N_c v_c = N_a v_a$

$\frac{U_c - 1}{v_c} + \frac{U_a - 1}{v_a} = \frac{2\pi}{CKRT} q^2$

$x = \infty$: $const = \lg U_{a0}$

$U_a = U_c = 1 \qquad const = 0$

$U_a^{\frac{1}{v_a}} = e^{\frac{4\pi \varepsilon}{KRT} \int_0^x q \, dx} = \left[U_c^{\frac{1}{v_c}} \right]^{-1}$

$\varphi_1 - \varphi_0 = \frac{2\pi}{K} \int_0^\infty dx \overbrace{\int_0^x \rho \, dx}^{-q}$

$\underbrace{}_{} \; - \int_0^\infty x \rho \, dx$

$\neq \varepsilon q_0$

$\frac{4\pi \varepsilon^2}{KRT} \int_x^\infty \left[N_c U_c v_c - N_a U_a v_a \right] dx = -\frac{1}{v_c} \frac{\partial}{\partial x} (\lg U_c)$

$\frac{4\pi \varepsilon^2}{KRT} (N_c U_c v_c - N_a U_a v_a) = \frac{1}{v_c} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\log U_c) = -\frac{1}{v_a} \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\lg U_a)$

$v_c = v_a = 1$

~~$\frac{4\pi \varepsilon^2}{KRT} N_c U_c v_a$~~

$U_c = -\frac{1}{U_a} \qquad N_c = N_a = C$

$\frac{4\pi \varepsilon^2 C}{KRT} \left(U_c - \frac{1}{U_c} \right) = \frac{\partial^2}{\partial x^2} (\lg U_c)$

$x < \alpha$

$\rho = \varepsilon N_c U_c v_c$

$$\overset{\beta}{\frac{4\pi\varepsilon^2 C v_c}{KRT}} e^y = \frac{d^2 y}{dx^2}$$

$$\frac{4\pi\varepsilon^2 C}{KRT} \cdot U_c = \frac{1}{v_c}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\lg(U_c)$$

$$= \frac{1}{v_c}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{U_c}\frac{\partial U_c}{\partial x}\right) = \frac{1}{v_c}\left[\frac{1}{U_c}\frac{\partial^2 U_c}{\partial x^2} - \frac{1}{U_c^2}\left(\frac{\partial U_c}{\partial x}\right)^2\right]$$

$$2\beta e^y = \left(\frac{dy}{dx}\right)^2 + 2\beta U_0$$

$$\frac{dy}{\sqrt{2\beta e^y - \ldots}} = dx$$

$$\frac{1}{U_c}\frac{dU_c}{\sqrt{2\beta(U_c - U_0)}} = dx$$

[illegible]

$$\int \frac{dx}{x\sqrt{x-a}} = [illegible] - 2\int \frac{\sqrt{x-a}}{x^2}\,dx \qquad x - a = y^2$$

$$\int \frac{2y\,dy}{(a+y^2)\,y} = \int\left[\frac{-y}{a+y^2} + \frac{1}{y}\right]2y\,dy = 2\int dy\left[1 - \frac{y^2}{a+y^2}\right] = 2\int dy\,\frac{a}{a+y^2} = 2\,\mathrm{arctg}\,y$$

$$= \frac{2}{\sqrt{a}}\,\mathrm{arctg}\frac{y}{\sqrt{a}} = \frac{2}{\sqrt{a}}\,\mathrm{arctg}\sqrt{\frac{x-a}{a}} = \frac{2}{\sqrt{a}}\,\mathrm{arctg}\sqrt{\frac{x}{a}-1}$$

$$x\sqrt{2\beta} + \mathrm{const} = \frac{2}{\sqrt{U_0}}\,\mathrm{arctg}\sqrt{\frac{U_c}{U_0}-1}$$

$x = \alpha \quad U_c = U_c$ (I)

$$\int_0^\alpha \rho\,dx + \int_\alpha^\infty \rho\,dx = 0 \qquad \text{(II)}$$

albo też jeśli a ze znakiem minus:

$$\int \frac{dx}{x\sqrt{x+a}} = \int \frac{2y\,dy}{(y^2-a)\,y} = \frac{1}{\sqrt{a}}\lg\left(\frac{y-\sqrt{a}}{y+\sqrt{a}}\right)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{a}}\lg\left(\frac{\sqrt{a+x}-\sqrt{a}}{\sqrt{a+x}+\sqrt{a}}\right)$$

$$x\sqrt{2\beta} + \mathrm{const} = \frac{1}{\sqrt{U_0}}\lg\frac{\sqrt{U_c+U_0}-\sqrt{U_0}}{\sqrt{U_c+U_0}+\sqrt{U_0}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{U_0}}\lg\frac{\sqrt{1+\frac{U_c}{U_0}}-1}{\sqrt{\ldots}+1}$$

(III)

[illegible] jeszcze warunek że [illegible] stężenia na [illegible] ionów $+\big|_{x=0}$ na ściance i ionów $-\big|_{x=\alpha}$ na [illegible] równają się stężeniu ionów obu [illegible] w [illegible] $\big|_{x=\infty}$

$$U_c\Big|_{x=0} + U_a\Big|_{x=\alpha} = 2$$

$$a = \frac{\sqrt{1+z}-1}{\sqrt{1+z}+1}$$

$$a\left[\sqrt{1+z}+1\right] = \sqrt{1+z}-1$$

$$\sqrt{1+z} = \frac{1+a}{1-a}$$

$$z = \left(\frac{1+a}{1-a}\right)^2 - 1 = \frac{4a}{(1-a)^2}$$

$$\frac{U_c}{U_0} = \frac{4\,e^{x\sqrt{2\beta U_0}+\mathrm{const}}}{\left[1 - e^{x\sqrt{2\beta U_0}+\ldots}\right]^2}$$

to samo co dawniej moim sposobem!

$$\tau = \frac{4z^2}{D}\left(\frac{\xi}{x_0}\right)^2$$

wo z eine reine Zahl bedeutet, welche die Gleichung

$$\int_{-\infty}^{z} e^{-x^2}dx = 2\int_{z}^{\infty} e^{-x^2}dx$$

~~bedeutet~~ erfüllt; das ist ungefähr $z =$

Das Intervall τ, nach dessen Verlauf die grosse Mehrzahl der Teilchen bereits eine geringere Elongation (im Vergleich zum Ausgangspunkt) angenommen hat, ist also umgekehrt proportional dem Quadrat des Verhältnisses der Anfangs-Elongation zur mittleren Schwankung.

Im ~~allgemeinen~~ Durchschnitt brauchen

$$y e^{\xi\sqrt{2\alpha c}} = b = y'(1+\xi\sqrt{2\alpha c}$$

$$\frac{8\beta y'}{1-y'}(c-2\beta y') = c^2$$

~~(I): $4\beta y'[1+\xi\sqrt{2\alpha\beta}][1-2y$~~

I . III

$$\frac{4\beta y' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}}{\left[1-y' e^{\xi\sqrt{2\alpha\beta}}\right]^2}\cdot\left[2c-4\beta y'\right] = c^2$$

III).

$$y' = \frac{c}{4\beta}\left\{2-\left[\frac{y e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}+1}{y e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}-1}\right]^2\right\}$$

$$\frac{\beta}{c} = \mu \quad \| \quad \xi\sqrt{2\alpha c} = z \quad \||| \quad y e^{z} = u = y e^{\xi\sqrt{2\alpha c}}$$

(I). $$\frac{4\mu y' e^{\sqrt{\mu}z}}{\left[1-y' e^{\sqrt{\mu}z}\right]^2} = \left[\frac{y e^{z}-1}{y e^{z}+1}\right]^2 = \left[\frac{u-1}{u+1}\right]^2$$

(III) $$\frac{y'}{(1-y')^2} = \frac{1}{4\mu}\left\{2-\left[\frac{y e^{z}+1}{y e^{z}-1}\right]^2\right\} = \frac{1}{4\mu}\left\{2-\left[\frac{u+1}{u-1}\right]^2\right\}$$

(II). $$\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1-y' e^{\sqrt{\mu}z}}-\frac{1}{1-y'}\right] = \left[\frac{+y e^{z}}{1-y^2 e^{2z}}+\frac{1}{2}\log\left(\frac{y e^{z}+1}{y e^{z}-1}\right)\right] = \frac{u}{1-u^2}+\frac{1}{2}\log\left(\frac{u+1}{u-1}\right)$$

$$\frac{u+1}{u-1} = v \qquad u+1 = uv-v \qquad u = \frac{v+1}{v-1}$$

$$\frac{u}{1-u^2} = \frac{\frac{v+1}{v-1}}{1-\left(\frac{v+1}{v-1}\right)^2} = \frac{v^2-1}{-4v} = \frac{1-v^2}{4v}$$

(I) $$\frac{4\mu y' e^{\sqrt{\mu}z}}{\left[1-y' e^{\sqrt{\mu}z}\right]^2} = \frac{1}{v}$$

(III) $$\frac{y'}{(1-y')^2} = \frac{1}{4\mu}\left\{2-v^2\right\}$$

(II) $$\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1-y' e^{\sqrt{\mu}z}}-\frac{1}{1-y'}\right] = \frac{1-v^2}{4v}+\frac{1}{2}\log v$$

~~dla $v=1$ albo $\mu=\beta=0$~~ ~~$4y' = \left[\frac{1+y'}{4}\right]^2$~~

~~$4\frac{y'}{(1-y')^2} = \frac{1}{\mu}$~~

~~albo $y'=0$ $\mu = \frac{y'}{4}$~~

?

Niemożliwe do spełnienia! więc v nie może wynosić $v=1$

~~$0 < y' < 1$~~ w każdym razie $1 < v < \sqrt{2}$

~~(I)(III) $$\frac{(2-v^2)v\, e^{\mu z}}{\left[1-\frac{2-v^2}{4\mu}e^{\mu z}\right]^2} = 1$$~~

~~(II)(III) $$\sqrt{\mu}\left[\frac{1}{1-\frac{2-v^2}{4\mu}e^{\mu z}}-\frac{1}{1-\frac{2-v^2}{4\mu}}\right] = \frac{1-v^2}{4v}+\frac{1}{2}\log v$$~~

$$\frac{4\mu y'\left[1-\frac{3}{2}\sqrt{\mu}+y' 2\sqrt{\mu}\right]-(1-y')^2+y'(1-y')\,2\sqrt{\mu}-(1-y')\frac{2\sqrt{\mu}}{2}}{8\sqrt{\mu y'}\,(1-y')}$$

D vor-
n dem
3, so
dem
Zeit,
agu-
teris
D.
daß
hen
ver-
ner
ein
dig-
olge
ernd
Dies
von
Fall

ng
eit
roß
l n_1

Somit erfolgt die Abnahme der Gesamtzahl der Einzelteilchen nach der Formel:

$$\frac{d\nu_1}{dt} = -4\pi R D_{11}\, \nu_1^2, \qquad (5)$$

welche genau der Kinetik einer bimolekularen chemischen Reaktion entspricht und durch Integration liefern würde:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{1 + 4\pi R D_{11} \nu_0 t} = \frac{\nu_0}{1 + 8\pi D R \nu_0 t}. \qquad (6)$$

Dazu ist aber eine wichtige Ergänzung hinzuzufügen. Es wirken ja auch die bereits gebildeten Doppelteilchen, dreifachen Teilchen usw. als Koagulationskerne und als Koagulationsmaterial weiter, allerdings in einer Weise, welche sich nicht so leicht genau berechnen läßt, da die Gestalt der mehrfachen Teilchen nicht kugelförmig ist. Bezeichnen wir die augenblickliche Anzahl der einfachen Teilchen mit ν_m, so gelten offenbar Gleichungen von der Gestalt:

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_1}{dt} = -D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - \ldots$$

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_2}{dt} = \frac{1}{2} D_{11} R_{11} \nu_1^2 - D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{22} R_{22} \nu_2 \ldots \qquad (7)$$

$$\frac{1}{4\pi}\frac{d\nu_3}{dt} = D_{12} R_{12} \nu_1 \nu_2 - D_{13} R_{13} \nu_1 \nu_3 - D_{23} R_{23} \nu_2 \nu_3 - D_{33} R_{33} \nu_3^2 - \ldots$$

usw.

Versuch E: $\nu_0 = 0{,}552 \cdot 10^{10}$; $r = 24{,}2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
2	1,35	(0,105)	1,65
5	1,19	(0,058)	1,31
10	0,89	0,0490	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

Mittel: $\beta = 0{,}0456$; $\frac{R}{r} = 3{,}12$.

Versuch F: $\nu_0 = 0{,}27 \cdot 10^{10}$; $r = 24{,}2 \cdot 10^{-7}$.

t (Sek.)	ν_1 gef.	β	ν_1 ber.
0	1,97		1,97
3	1,56	(0,040)	1,76
20	1,02	0,0195	1,04
40	0,66	0,0183	0,64
40	0,76	(0,0153)	0,64
60	0,44	0,0187	0,44
80	0,49 (?)	(0,0126)	0,31

Mittel: $\beta = 0{,}0188$; $\frac{R}{r} = 2{,}63$.

Daß die Werte für 2—5 Sekunden stärker abweichen[1]), kann wohl nicht wundernehmen. Die Vernachlässigung des $\sqrt{t}$-Gliedes im Anfangsstadium ist dafür nicht verantwortlich, wie eine genauere Berechnung zeigt, auch kommt die betreffs der Wirkung mehrfacher Teilchen angedeutete Unsicherheit nicht in Betracht, da in diesem Gebiet beide Formeln (66) (70₁) nahe ... Werte geben, aber zwei... müssen die unvermeidlichen Versuchs... rade bei so kurzen Zeiten ...

I A 16 V

Z teorji

kinetycznej gazów

beeinflussen müssen. Wie steht es aber nun um die Erscheinungen der Schwankungsgeschwindigkeit, der Brownschen Bewegung und der Diffusion, in welchen der zeitliche Verlauf in Frage kommt? Selbstverständlich müssen sich jene Abweichungen auch hier fühlbar machen, aber außerdem muß in konzentrierten Lösungen noch ein zweiter Faktor eine Rolle spielen: eine Vermehrung des Reibungskoeffizienten.

Am leichtesten lassen sich diese Verhältnisse bei der Diffusion übersehen und ließe sich die Abhängigkeit des Koeffizienten D von der Konzentration voraus berechnen, falls jene Abweichungen quantitativ bekannt wären. Falls nämlich in erster Näherung gesetzt wird:

$$p = A\varphi(1 + \alpha\varphi) \text{ und } \mu = \mu_0(1 + \beta\varphi),$$

wo φ die Volumenk[...]ration bedeutet, so muß ~~offenbar~~ gelten

$$D \frac{\partial}{\partial x} [...],$$

somit

$$D = D_0 \frac{1 + 2\alpha\varphi}{1 + \beta\varphi} \mp D_0 [1 + (2\alpha - \beta)\varphi]. \tag{60}$$

Parallel damit müssen natürlich auch Abänderungen in den Formeln für Brownsche Bewegung und für die Konzentrationsschwankungs-Geschwindigkeit Platz greifen, nach dem dies die [...]

(handwritten margin notes:) p den osmotischen Druck und
δ für den Diffusionsstrom
im Vergle[...]it dem Wert D_0 bei unen[...]r Verdünnung:

Da also die Dimension der Zeit nur in [...] kommt, der Koagulationsverlauf aber vo[...] Maßstab der Zeit unabhängig sein mu[...] folgt, daß derselbe notwendigerweise von [...] Produkt Dt abhängen muß, d. h. die [...] welche zur Erreichung eines gewissen Ko[...]lationsgrades verstreichen muß, wird „ce[...] paribus“ umgekehrt proportional sein mit [...]

Da nun weiter wohl anzunehmen ist, [...] der Radius R bei kolloidem Gold und ähnlic[...] Hydrosolen nur wenig mit der Temperatur [...]änderlich sein dürfte, wird der Einfluß ei[...] Temperaturänderung nur in D zum Vorsch[...]kommen, also wird die Koagulationsgeschwin[...]keit proportional mit D wachsen, d. h. inf[...] der bekannten Formel (34) für D, annäh[...] umgekehrt proportional der Viskosität μ. [...] scheint auch, einer freundlichen Mitteilung [...] Prof. Zsigmondy zufolge, tatsächlich der [...] zu sein.

2. Berechnung der Wirkung eines Adsorptionskerns.

Gehen wir nun zur detaillierten Berechnu[...] über. Es fragt sich: Sind n_0 Teilchen zur Z[...] $t = 0$ in der Volumeinheit vorhanden, wie [...] wird zur Zeit t die durchschnittliche Anzah[...] derjenigen Teilchen sein, welche bis dahin [...] keiner Wirkungssphäre R in Berühru[...] kommen sind? Diese werden nämlich d[...] zur Zeit t unkoagulierten Einzelteilch[...] Greifen wir, anstatt den Teilchensch[...] [...]chten, ein einzelnes Teilchen [...]

Obliczenie oparte na rozkładzie w polu grawitacyjnym

172 (23)

Przeciwko wywodom powyższym można by podnieść zarzut że polega on na pewnej dwoistości poglądów na zjawisko dyfuzyi, gdyż z jednej strony [ciśnienie osmotyczne] ~~tłumaczymy~~ całkiem słusznie jako wynik mikroskopijnych ruchów Browna, z drugiej strony zaś uważamy je za skutek ~~ciśnienia~~ „ciśnienia osmotycznego", które w tym wypadku jest raczej makroskopijnym pojęciem fikcyjnym.

~~Trudność~~ Niepewność leżąca w wprowadzeniu tego pojęcia można jednak ~~ominąć~~ objąć omijając [unikając] ~~fikcji~~ formułując powyższy wywód [zupełnie pojęcia ciś. osmot.] w nieco ~~odmienny~~ następujący sposób. [Uproszczenie pewnych ... 19 p. 371 (1906)] Powołujemy się na twierdzenie, które później jeszcze obszerniej będziemy rozstrząsać, mianowicie że (jednorodna) emulsya taka pod wpływem ciężkości przyjmuje rozkład ~~ściśle~~ podobny do rozkładu gęstości atmosfery ziemskiej

$$n = n_0\, e^{-\frac{M g y N}{R\Theta}\left(1-\frac{\delta}{\delta_0}\right)}$$

Gdy taki rozkład trwały się ustalił, oznacza to zrównoważenie dwóch tendencyi przeciwdziałających: wyrównanie konc. wskutek r. Br. oraz zakłócanie rozkładu wskutek ciągłego opadania cząstek pod wpływem ciężkości.

~~Wtenczas zatem musi~~ Ustalenie się ~~trwałego~~ owego rozkładu, ~~tak można sobie wytłumaczyć~~ wymaga żeby w jednostce czasu ~~ilość~~ liczba cząstek z góry ku dołowi opadających wskutek ciężkości oraz liczb. cząstek wskutek dyfuzyi z dołu ku górze przechodzących była jednakowa:

$$\frac{M n}{W}\left(1-\frac{\delta}{\delta_0}\right) g = D\,\frac{\partial n}{\partial y}$$

a zatem wskutek wzoru ( ):

$$D = \frac{1}{W}\,\frac{R\Theta}{N}$$

Powracamy zatem do wzoru ( ) dla współczynnika dyfuzyi poprzedniego wywodu, z którego już dalej ~~łatwą~~ tą samą drogą dochodzimy do wzoru

---

~~Można przeprowadzić ostatnią część tej argumentacyi jeszcze inną odmienną formą omijając wprowadzenie współczynnika dyfuzyi D~~ i nawiązując bezpośrednio do mechanizmu ruchów Browna.

Wyobraźmy sobie że cząstki są równomiernie rozłożone tak że liczba n jest funkcyą wysokości z - f(y). Cząstki zawarte w warstwie dy rozchodzą się z jednakowem prawdopodobieństwem ku górnym jak i ku dolnym warstwom, tak mianowicie że prawdopodobieństwo przesunięcia y na y+dy ~~będzie~~ w pewnym czasie τ będzie dane przez funkcyę $\varphi(y)\,dy$

~~Liczba ... ...~~
Po upływie czasu τ ~~rozkład pierwotny~~ $n = f(y)$ ~~zmieniony~~ zatem wskutek ruchów Browna w

$$f_\tau(y) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y+z)\,\varphi(z)\,dz = f(y)\int_{-\infty}^{+\infty}\varphi(z)\,dz + f'(y)\int z\,\varphi(z)\,dz + f''(y)\int \frac{z^2}{2}\varphi(z)\,dz + \dots$$

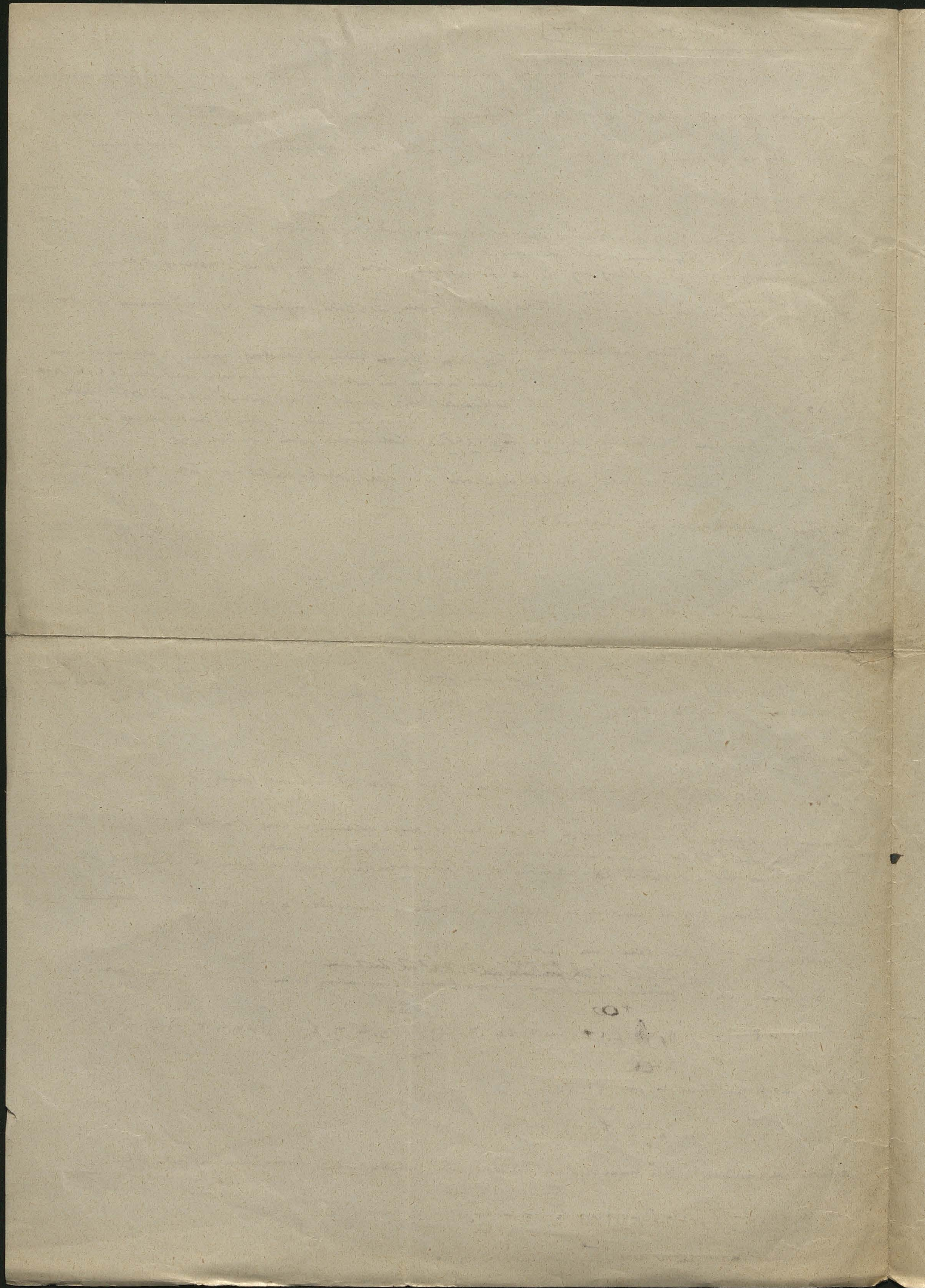
a w przeciwnym kierunku przejdzie:

$$n_2 = \int_0^\infty dy \int_0^\infty f(y+z)\,\varphi(z)\,dz$$

~~Różnica, ...~~ Nadmiar cząstek przechodzących wskutek ruchów Browna ku górze będzie zatem

$$n_1 - n_2 = -\int_0^\infty \left[f(y+z) - f(y-z)\right]\varphi(z)\,dz = -\frac{\partial f}{\partial y^2}$$

co przez rozwinięcie w szereg Taylora redukuje się na



p. 2 K. & W., [illegible], [illegible] ~~[illegible]~~

p. 3 ~~[illegible]~~ ? 1860

~~[illegible]~~

[illegible] } [illegible]
[illegible]

[illegible] ? [illegible]

[illegible] p. 4.

3 ~~Planck [illegible]~~ 1900

~~[illegible]~~ 1903 > 1904

6 Ostwald [illegible] ? 1908 [illegible]

$\frac{a}{2}\,\frac{a}{2}\,\sqrt{\frac{2}{3}} = \frac{1}{3.2\sqrt{2}} = \frac{a^3}{6\sqrt{2}}$

$1 - \left(\frac{2}{3}\cdot\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 = \sqrt{\frac{2}{3}}$

$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha x^2}\,dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

$x^2 e^{-\alpha x^2}\,dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}$

$\overline{x^2} = \frac{1}{2\alpha}$

p. 9 $\left(1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\;\frac{1}{\sqrt[3]{4}}\right)$?

(4) $\overline{\Sigma} =$

$e^{-h\frac{mu^2}{2}}$

$\overline{u^2} = \frac{1}{mh} = \frac{c^2}{3} = R\theta$

$e^{-h\,m}$

p. 11 [illegible] Opalescenz

~~p. 13 [illegible]~~ !!

~~14 [illegible]~~

~~14 *) [illegible]~~

15 ~~[illegible]~~

16 ~~[illegible]~~

~~16) - [illegible]~~

~~18) [illegible] K. B. > [illegible]~~

~~[illegible]~~

~~[illegible] 600–614 1910~~

~~22 [illegible]~~ ? ... ~~[illegible]~~ ?

23 [illegible]

25

28 [illegible]

36 [illegible] 1911 CR 1911 ?

$\sqrt{27}$ $\frac{2}{5}\cdot 10^{-3}$ $= 4.10^{-4}$

$\frac{3.7}{27}\cdot 2.10^{-4}$

$\frac{74}{27} =$

[illegible] T! p. 4

0.8975
11
64
128 : 3 = 43

8932

49715
6021
09925
- 3771
0.62215
0.2074

9510
- 2074
7436

5541

0.30103
0.05017
0.94983

49715
15052
64767
9031
1.5508
1.5959

$\frac{\Gamma 3/4}{\Gamma 1/4}\sqrt{\pi/4} = \frac{\pi\sqrt{2}}{(4.\,0.9064)^2}$

$\Gamma(1/4) = 4\,\Gamma(5/4)$
$= 4.\,0.9064$

36256
5587
5594
17188
4771
1.5959

19549 - 2
0.97745
15
949

$\frac{5.4}{9}\cdot 10^2 \cdot 3.10^{19}\cdot(2.10^{-5})^3$

$v = \frac{24.6}{10}\cdot 10^6$

$144 = 1.4.10^7$

$\sqrt[5]{[illegible]}$ 1400.10
38
60

[illegible]

#

Do zależności tej można również dojść (za Einsteinem) odmienną drogą
choć

Zważywszy zaś że (pierwsze z powyższych) $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, d\xi = 1$ $\int \xi \varphi(\xi)\, d\xi = 0$ $\int_{-\infty}^{+\infty} \xi^2 \varphi(\xi)\, d\xi = \overline{\xi^2}$

a dalsze wyrazy można (pominąć pod warunkiem że czas τ będzie tak krótki iż ~~[illegible]~~ średnie odstępy ξ będą dostatecznie małe według Einsteina)

Zmiana liczby cząstek $\left| f_t(x) - f(x) \right|$ ($= \frac{\partial f}{\partial t} \cdot \tau$) ~~[illegible]~~ równa się zatem $\frac{\overline{\xi^2}}{2} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$

Porównując to z zasadniczym równaniem dyfuzji dochodzimy znów do równania $\tau D = \frac{\overline{\xi^2}}{2}$

$\frac{n}{2^{n}/n}$ || $\frac{10}{2^{10}.10}$ $\frac{8.10}{2^{10}.10}$ $\frac{3.9}{2^{10}}$ $\frac{3}{2^{6}}$ $\frac{2.21}{2^{10}}$

$\frac{1}{2^{10}}$ $\frac{8}{2^{10}}$ $\frac{27}{2^{10}}$ $\frac{3}{64}$ $\frac{21}{512}$

792
990
660
264
60
6

$\frac{2772}{6.10^{12}} = \frac{462}{10^{12}} = \frac{231}{10^{11}} = \frac{21.11}{10^{11}}$

$\frac{1}{2^{12}.12}\left\{12 + 10.12 + 8.66 + 6.220 + 4.495 + 2.792\right\}$

$\frac{1}{2^{14}.14}\left\{14 + 12.14 + 10.91 + 8.364 + 6.1001 + 4.2002 + 2.3003\right\}$

3003
4004
3003
1456
455
84
7

$\frac{12012}{7.2^{14}} = \frac{1716}{2^{14}} = \frac{429}{2^{12}} = \frac{3.143}{2^{12}} = 3.11.13$

16 + 14.16 + 12.120 + 10.560 + 8.1820 + 6.4368 + 4.8008 + 2.11440

11440
16016
13104
7280
2800
720
112
8

51480 : 2^{16}.16

6435 : 2^{17} = 5.9.11.13

1287
117

18 + 18.16 + 16.153 + 12.816 + 10.3060 + 8.8568 + 6.18564 + 4.31824 + 2.43758 + ...

43758
63648
55692
34272
15300
4896
1071
144
9

218790 : 2^{18}.18 =

= 24310 : 2^{19}

= 12155 : 2^{18} = $\frac{5.2431}{2^{18}}$

= $\frac{5.11.221}{2^{18}} = \frac{5.11.13.17}{2^{18}}$

10 20 10
9 180
8 1520
7 33915
93024
193800
310080
377910
335920

10
180
1520
7980
29070
77520
155040
232560
251940
167960

923780 : 20.2^{20}

83980 .11 / 2^{21}

46189

323.13
.17
.19
$\frac{4199.11}{2^{20}}$

$\sin^2 x = \frac{tg^2 x}{1+tg^2 x}$

$$\sum_{n=1}^{n=m} \frac{1.3.5.7.9.\ (2n-1)}{2.4.6.8.10 \cdots 2n} = \frac{2}{\pi}\sum\int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin^{2n}x\, dx = \frac{2}{\pi}\int_0^{\frac{\pi}{2}} dx\left[\sin^2 x + \sin^4 x + \sin^6 x + \cdots \sin^{2m}x\right]$$

$\sin x = z$, $dx = \frac{dz}{\sqrt{1-z^2}}$

$$\frac{\sin^2 x - \sin^{2m+2}x}{1-\sin^2 x} = tg^2 x\left[1-\sin^{2m}x\right]$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^1 \frac{z^2 - z^{2m+2}}{(1-z^2)^{3/2}}dz = \frac{2}{\pi}\int_0^1 \frac{z^2}{\sqrt{(1-z^2)^3}}(1-z^{2m})dz$$

1 2 3 4 5 6 7

$\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$ 1 $\frac{19}{16}$ $\frac{22}{16}$ $\frac{49}{32}$ $\frac{54}{32}$

(8) $\frac{467}{256}$ (9) $\frac{502}{256}$ 1004 / 126

(10) $\frac{1067}{512}$ (11) $\frac{1130}{512}$ 4520 / 462

(12) $\frac{4751}{2048}$ (13) $\frac{4982}{2048}$ 9964 / 858 / 10822

(15) $\frac{10822}{4096}$

773 . 7

$\frac{10822}{4096} = \frac{5411}{2048}$

1024 . 64 / 6144 / 4096 / 65536

$\frac{6435}{65536}$

10822 . 16 / 64932 / 173152 / 12870

$\frac{54}{32}$ $\frac{16}{22}$ $\frac{54}{44}$ $\frac{186022}{65536} = \frac{93011}{32768 \cdot 8} \cdot \frac{4096}{10822}$

$= \frac{93011}{86576}$

6435 : 5

1287 : 9

143 : 11 . 13

$\frac{1}{2}$ 1 $\frac{22}{16}$ $\frac{54}{32}$ $\frac{502}{256}$ $\frac{1130}{512}$ $\frac{4982}{2048}$ $\frac{10822}{4096}$

2 $\frac{11}{8}$ $\frac{27}{22}$ $\frac{251}{216}$ $\frac{565}{502}$ $\frac{2491}{2260}$ $\frac{5411}{4982}$ $\frac{93011}{86576}$

3 5 35 63 231 429 6435

11.21 143

5.7 7.9 3.7.11 3.11.13 5.9.11.13

251 / 502 / 256 / 8.4. $\frac{22}{54}$

565 = 5 . 113

1130 / 512 / 2. 251

4982 / 2048 / 4. 2. 1130 2491

$\frac{10822}{4982 \cdot 2}$ 5411

$\frac{8+3}{8} \cdot \frac{[2(8+3)+5]}{2(8+3)} \frac{\{8[2(8+3)+5]+5.7\}}{8[2(8+3)+5]} \frac{[2\{\quad\}+7.9]}{2\{\quad\}}$

$\frac{8+3}{8}$ $\frac{2(8+3)+5}{2.8}$ $\frac{8[2(8+3)+5]+5.7}{2.8^2}$

$2.8+11$ $2.8^2+6.8+5.15$

$\frac{4.8.+4.3+10}{4.8}$ $\frac{4.4.8+4.4.3.+40}{4.4.8} + 35$

$\left\{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1.3}{2.4}+\frac{1.3.5}{2.4.6}+\frac{1.3.5.7}{2.4.6.8}+\quad\frac{1.3.5.7.\ (2n-1)}{2.4.6.8.\cdots 2n}\right\}$

$=\frac{1}{2}+\left\{\frac{(1.(4.6.8\ldots 2n)+(1.3.)(6.8.10\ldots 2n)+(1.3.5)(8.10.12\ldots 2n)+\quad +1.3.5.7\ldots(2n-1)}{2.4.6.8.\ldots 2n}\right\}$

$=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\left[1+\frac{3}{4}\left[1+\frac{5}{6}\left[1+\frac{7}{8}\left[1+\ldots\frac{2n-1}{2n}\right]\right]\right]\right]$

35/128 28/64 14/64 4/64 1/128

63/128 21/64 9/64 9/256 1/256

63/256 105/256 15/64 45/512 10/512 1/512

231/512 165/512 165/1024 55/1024 11/1024 1/1024

198/512 165.3/2048 110/1024

$$a_m - a_{m-1} = \frac{a_{m-2}}{8}$$

$$a_1 = \frac{1}{8} \qquad a_2 = \frac{1}{8}$$

$$a_{m-1} - a_{m-2} = \frac{a_{m-3}}{8}$$

$$a_{m-2} - a_{m-3} = \frac{a_{m-4}}{8}$$

$$a_m - a_{m-2} = \frac{a_{m-2} + a_{m-3}}{8}$$

$$a_m = \frac{9 a_{m-2} + a_{m-3}}{8}$$

$$= \frac{9\left[a_{m-3} + \frac{a_{m-4}}{8}\right] + a_{m-3}}{8}$$

$$= \frac{10}{8} a_{m-3} + \frac{9 a_{m-4}}{8^2}$$

$$= \frac{10}{8}\left(a_{m-4} + \frac{a_{m-5}}{8}\right) + \frac{9 a_{m-4}}{8^2}$$

$$= \frac{89}{8^2} a_{m-4} + \frac{10}{8^2} a_{m-5}$$

$$\frac{102}{2048} = \frac{51}{1024}$$

$$\frac{1393}{8.4096}$$

$$c = c_0 + (c_1 - c_0)\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\,dy$$

$$\frac{\partial c}{\partial x} = e^{-y^2}\frac{1}{\sqrt{Dt}} \qquad \frac{\partial}{\partial t} = e^{-y^2}\frac{x}{4Dt^{3/2}}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = e^{-y^2}\frac{x}{4Dt\sqrt{Dt}} \qquad \frac{\partial}{\partial t} = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

$t=0$: $c = c_1$

$t=\infty$: $c = c_0$

$x=0$: $c = c_0$

$$\left.\frac{\partial c}{\partial x}\right|_{x=0} = \frac{2(c_1-c_0)}{\sqrt{\pi}}\frac{1}{2\sqrt{Dt}}\left. e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\right|_{x=0} = \frac{c_1-c_0}{\sqrt{\pi Dt}}$$

$$A = D\frac{\partial c}{\partial x} = (c_1-c_0)\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

$$A = n\sqrt{\frac{D}{\pi t}}$$

$$\frac{A^2 t^2}{n^2} = \frac{t}{\pi}D$$

$$\frac{A^2}{n^2} = \frac{1}{4}\Delta_x^2 = \frac{Dt}{2}$$

Brillouin

Ab. Werten:

$$\frac{A}{n} = \frac{\Delta x}{2} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sqrt{\Delta_x^2}$$

$$\frac{A^2}{n^2} = \frac{1}{2\pi}\frac{2Dt}{2} = \frac{Dt}{\pi}$$

stimmt

Wärmeleitungs-Problem:

Anfänglich konstante Temperatur ϑ_1; sodann von $t=0$ an wird die Temp. in gewissen diskreten Punkten auf ϑ_0 dauernd erhalten. Wie wird der allgemeine örtliche und zeitliche Verlauf sein?

Eine Wand, an der alle auffallenden Teilchen ankleben (bei maximal Verlust), kann ersetzt werden durch ein symmetrisch gelegenes negatives Quellensystem $+\varepsilon$ | $-\varepsilon$

Verteilungsfunktion d. Sedimentation

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \nu\frac{\partial n}{\partial x} \qquad \text{? Partikuläres Quellen-Integral ?}$$

$$\text{weil } \frac{\partial}{\partial t}\int_0^x n\,dx = D\frac{\partial n}{\partial x} + \nu n$$

Ebenso sollte meine Brill. Formel ein partikuläres Integral darstellen für

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \nu x\frac{\partial n}{\partial x}$$

$$n = e^{-\left(\frac{x-\nu t}{2\sqrt{Dt}}\right)^2} \qquad z = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} - \nu\frac{\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \frac{dn}{dz}\frac{\partial z}{\partial x} = -2z\,e^{-z^2}\frac{\partial z}{\partial x}$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = 4z^2 e^{-z^2}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 - 2e^{-z^2}\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 - 2z\,e^{-z^2}\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}$$

$$-2z\frac{\partial z}{\partial t} = D\left[(4z^2-2)\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 - 2z\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right] + \nu\,2z\frac{\partial z}{\partial x}$$

$$= D\left[\left(\frac{x-\nu t}{\sqrt{Dt}}\right)^2 - 2\right]\frac{1}{4Dt} + \nu\frac{x-\nu t}{\sqrt{Dt}}\frac{1}{2\sqrt{Dt}}$$

$$+\frac{x-\nu t}{\sqrt{Dt}}\left[+\frac{x}{4\sqrt{Dt^3}} + \frac{\nu}{4\sqrt{Dt}}\right] = ?$$

$$n = e^{-z}$$

$$-\frac{\partial z}{\partial t} = D\left[\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)^2 - \frac{\partial^2 z}{\partial x^2}\right] - \nu\frac{\partial z}{\partial x}$$

$$n = e^{\alpha t + \beta x^2 + \gamma a t x} \qquad (2\beta x + at)n$$

$$(\alpha + ax)n = (4\beta x^2 + at)^2 n$$

$$-\frac{2\nu D}{4Dt} + \frac{\nu^2}{2Dt}$$

$$-\frac{\nu^2 t}{4Dt} + \frac{1}{4t}\left(\frac{\nu^2 t^2}{Dt} - 2\right) - \frac{\nu^2 t}{2Dt}$$

$$-\frac{\nu^2}{4D} = \frac{\nu^2}{4D} - \frac{1}{2t} - \frac{\nu^2}{2D}$$

$$D\frac{\partial}{\partial x}\left[e^{\frac{\nu}{D}x}\frac{\partial n}{\partial x}\right] = \left[D\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \nu\frac{\partial n}{\partial x}\right]e^{\frac{\nu}{D}x} = e^{\frac{\nu}{D}x}\frac{\partial n}{\partial t}$$

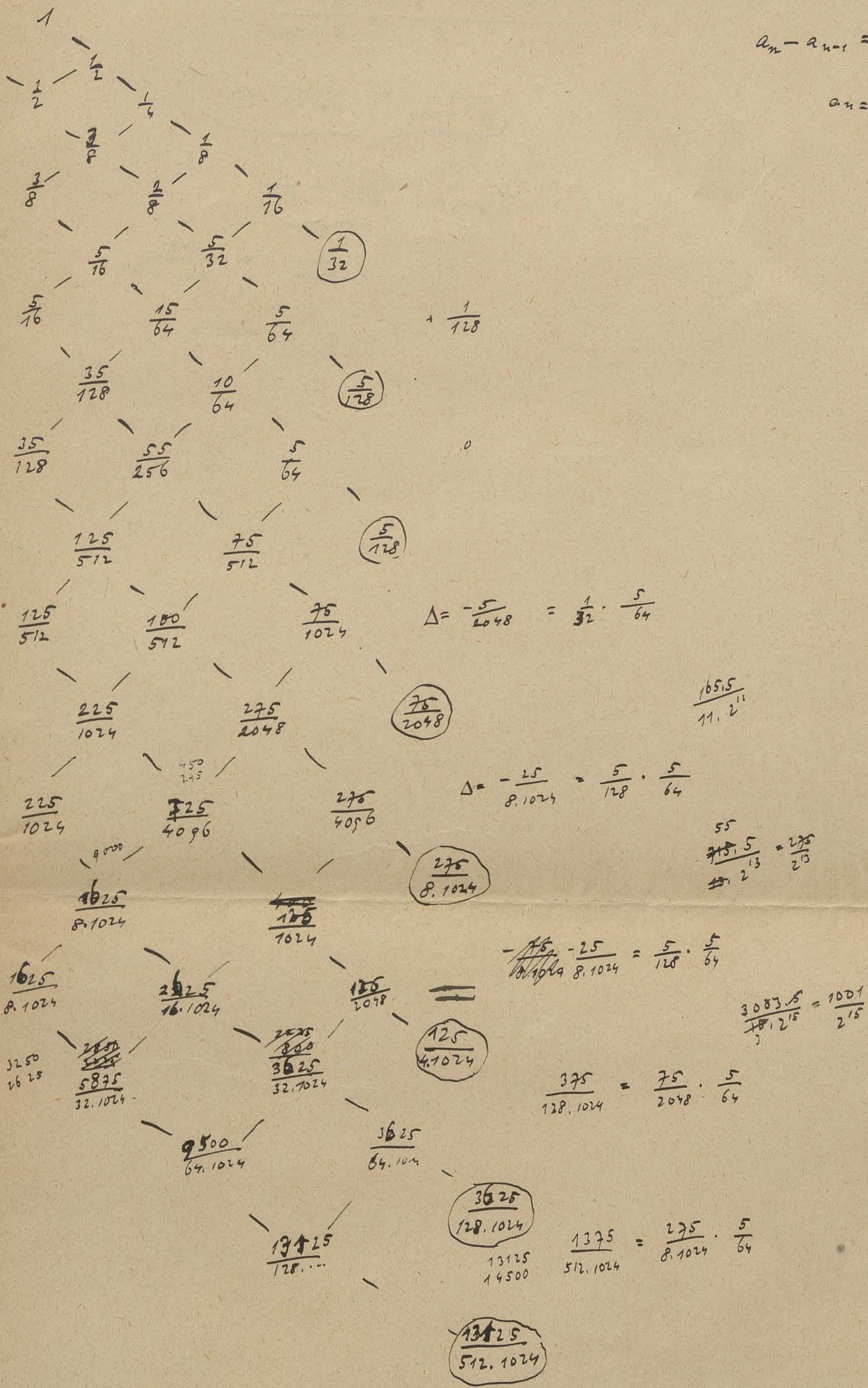
$$\frac{\frac{\partial^2 n}{\partial x^2}}{\frac{\partial n}{\partial x}} = -\frac{\nu}{D}$$

$$\lg\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{\nu}{D}x$$

$$\frac{\partial n}{\partial x} = e^{-\frac{\nu}{D}x}$$

$a_n - a_{n-1} = -\frac{5}{64}\, a_{n-3}$

$a_n = a_{n-1} - \frac{5}{64}\, a_{n-3}$



$\Delta = -\frac{5}{2048} = \frac{1}{32} \cdot \frac{5}{64}$

$\frac{165.5}{11 \cdot 2^{11}}$

$\Delta = -\frac{25}{8 \cdot 1024} = \frac{5}{128} \cdot \frac{5}{64}$

$\frac{55 \cdot 5}{2^{13}} = \frac{275}{2^{13}}$

$-\frac{25}{8 \cdot 1024} = \frac{5}{128} \cdot \frac{5}{64}$

$\frac{3083.5}{2^{15}} = \frac{1001}{2^{15}}$

$\frac{375}{128 \cdot 1024} = \frac{75}{2048} \cdot \frac{5}{64}$

$\frac{1375}{512 \cdot 1024} = \frac{275}{8 \cdot 1024} \cdot \frac{5}{64}$

$$\binom{n+1}{k+1} = \binom{n}{k} + \binom{n}{k+1}$$

$$\binom{n-8}{4} = \binom{n-9}{3} + \binom{n-9}{4}$$

$$\binom{n}{k} = \frac{n(n-1)\cdots(n-k+1)}{1, 2 \ldots k} = \frac{n!}{k!(n-k)!}$$

$$\underbrace{n! \; \frac{1}{k!\, n-k!} + \frac{1}{k+1!\,(n-k-1)!}}$$

$$\frac{n!}{k!(n-k-1)!} \left(\underbrace{\frac{1}{n-k} + \frac{1}{k+1}} \right)$$

$$\frac{n+1}{(n-k)(k+1)} = \frac{n+1!}{k+1!\; n-k!}$$

$\frac{5}{16}$ $\frac{15}{64}$ $\frac{3}{32}$ $\frac{1}{64}$

$\frac{1 \cdot 6}{6 \cdot 2^6}$

$\frac{35}{128}$ $\frac{21}{128}$ $\frac{3}{64}$

$\Delta = +\frac{1}{128}$

$\frac{35}{128}$ $\frac{56}{256}$ $\frac{27}{256}$ $\frac{3}{128}$ $\frac{1}{256}$

$\frac{8 \cdot 6}{8 \cdot 2^8} = \frac{3}{2^7}$

$\frac{63}{256}$ $\frac{83}{512}$ $\frac{27}{512}$

$\Delta = +\frac{3}{1024}$

$\frac{63}{256}$ $\frac{209}{1024}$ $\frac{110}{1024}$ $\frac{27}{1024}$

$\frac{9 \cdot 6^3}{2^{10}} = \frac{27}{1024}$

$\Delta = +\frac{1}{2048}$

$\frac{461}{2048}$ $\frac{319}{2048}$ $\frac{55}{1024}$ $\frac{55}{2048}$

$\frac{110 \cdot 6}{2^{12}}$ $\frac{55}{2^{11}}$

$\frac{464}{2048}$ $\frac{780}{4096}$ $\frac{429}{4096}$

1702 $\frac{\ldots}{8 \cdot 1024}$ $\frac{1209}{8 \cdot 1024}$ $\frac{429}{8 \cdot 1024}$

$\Delta = -\frac{11}{16 \cdot 1024}$

$\frac{1702}{8 \ldots}$ $\frac{2911}{16 \ldots}$ $\frac{1638}{16 \ldots}$ $\frac{429}{16 \cdot 1024} = \frac{11 \cdot 13 \cdot 3}{\ldots}$

$\frac{143 \cdot 6^3}{2^{14}}$

$\Delta = - \frac{39}{32 \cdot 1024}$

3404 2911 6315 $\frac{5055}{32 \ldots}$ $\frac{4549}{32 \ldots}$ $\frac{1638}{32 \ldots}$

1716

6315 4549 10864 $\frac{\ldots}{64 \ldots}$ $\frac{6187}{64 \ldots}$ $\frac{\ldots}{64 \ldots}$ 1638

$\frac{546 \cdot 6^3}{2^{16}} =$ 1638

$= \frac{189}{8 \cdot 1024}$

$\Delta =$

10864 6187 17051 $\frac{\ldots}{128 \ldots}$ $\frac{6187}{128 \ldots}$ 6552

$\frac{6187}{256 \cdot 1024}$

$\Delta = \frac{365}{256 \cdot 1024} = 73.5$

23238 $\frac{\ldots}{256 \ldots}$

$\Delta =$

$\frac{\ldots}{256}$

23374 $\frac{11241}{512 \cdot 1024}$

24748 $\frac{23238}{(1024)^2}$

$\Delta = \frac{1510}{(1024)^2} = \frac{755}{512 \cdot 1024} = \frac{5 \cdot 151}{\ldots}$

$\frac{87021}{4 \cdot (1024)^2}$ 92952 87021 5931

$\Delta = \frac{5931}{4 (1024)^2} = \frac{9 \cdot 659}{\ldots} =$

$a_{2n} = (n-1) + 2 = n+1$

$a_{3n} =$

20 15 6 (1)

35 21 6

70 56 27 (6

126 83 27

252 209 110 (27

461 319 110

922 780 429 (110

1702 1209 429

3404 2911 1638 (429

6315 4549 1638

12630 10864 6187 (1638

23494 17051 6187

40545 23238 (6187

63783 23238

87021 (23238

87021

(87021

$$a_{mn} = \sum_{k=2}^{k=n'} a_{m-1,k} + 2a_{m-1,1}$$

$a_3 = a_2 - \varepsilon a_1$

$a_4 = a_3 - \varepsilon a_2 = a_2 - \varepsilon a_1 - \varepsilon a_2 = (1-\varepsilon)a_2 - \varepsilon a_1$

$a_5 = a_4 - \varepsilon a_3 = (1-2\varepsilon)a_2 - (\varepsilon - \varepsilon^2)a_1$

$a_6 = a_5 - \varepsilon a_4 = (1-3\varepsilon+\varepsilon^2)a_2 - (\varepsilon - 2\varepsilon^2)a_1$

$a_7 = a_6 - \varepsilon a_5 = (1-4\varepsilon+3\varepsilon^2)a_2 - (\varepsilon - 3\varepsilon^2+\varepsilon^3)a_1$

$a_8 = a_7 - \varepsilon a_6 = (1-5\varepsilon+6\varepsilon^2-\varepsilon^3)a_2 - (\varepsilon-4\varepsilon^2+3\varepsilon^3)a_1$

$a_9 = (1-6\varepsilon+10\varepsilon^2-4\varepsilon^3)a_2 - (\varepsilon-5\varepsilon^2+6\varepsilon^3-\varepsilon^4)a_1$

$a_{10} = (1-7\varepsilon+15\varepsilon^2-10\varepsilon^3+\varepsilon^4)a_2 - (\varepsilon-6\varepsilon^2+10\varepsilon^3-4\varepsilon^4)a_1$

$a_{11} =$

$a_1 = a_2$

$a_3 = (1-\varepsilon)a_2$

$a_4 = (1-2\varepsilon)a_2$

$a_5 = (1-3\varepsilon+\varepsilon^2)a_2$

$a_6 = (1-4\varepsilon+3\varepsilon^2)a_2$

$a_7 = (1-5\varepsilon+6\varepsilon^2-\varepsilon^3)a_2$

$a_8 = (1-6\varepsilon+10\varepsilon^2-4\varepsilon^3)$

$a_9 = 1-7\varepsilon+15\varepsilon^2-10\varepsilon^3+\varepsilon^4$ (3.2.2/3)

$a_{10} = 1-8\varepsilon+21\varepsilon^2-20\varepsilon^3+5\varepsilon^4$ (5.4.3/3)

$a_{11} = 1-9\varepsilon+28\varepsilon^2-35\varepsilon^3+15\varepsilon^4-\varepsilon^5$

$a_{12} = 1-10\varepsilon+36\varepsilon^2-56\varepsilon^3+35\varepsilon^4-6\varepsilon^5$

$a_{13} = 1-11\varepsilon+45\varepsilon^2-84\varepsilon^3+70\varepsilon^4-21\varepsilon^5+\varepsilon^6$

$a_{14} = 1-12\varepsilon+55\varepsilon^2-120\varepsilon^3+126\varepsilon^4-56\varepsilon^5+7\varepsilon^6$

~~$a_3 - a_2 = (1-2\varepsilon)a_2$~~

$a_2 - a_3 = \varepsilon a_1$

$a_6 - a_7 = (\varepsilon - 3\varepsilon^2+\varepsilon^3)a_2 = \varepsilon a_5$

$a_1 - a_2 = 0$

$a_3 - a_4 = \varepsilon a_2$

$a_5 - a_6 = (1-2\varepsilon^2)a_2 = \varepsilon a_4$

$a_7 - a_8 = (\varepsilon-4\varepsilon^2+3\varepsilon^3)a_2 = \varepsilon a_6$

$a_9 - a_{10} = \varepsilon a_8$

1	10	36	56	35	6
1	10	45	120	210	252
$\frac{1}{1}$	$\frac{5}{4}$	$\frac{7}{15}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{42}$	

$(a_2 + a_4 + \dots a_n) - (a_3 + a_5 + \dots a_{n+1}) = \varepsilon(a_1 + a_3 + \dots a_{n-1})$

$S_n - S_{n+1} = \varepsilon S_{n+1} + (a_1 - a_{n+1})$

$S_{n+1} - S_n - a_{n+2} + a_2 = \varepsilon S_n$

$S_n - (1+\varepsilon)S_{n+1} = a_1 - a_{n+1}$

$S_{n+1} - (1+\varepsilon)S_n = a_{n+2} - a_2$

$S_n\left[1-(1+\varepsilon)^2\right] = a_1 - a_{n+1} + (1+\varepsilon)(a_{n+2}-a_2)$, where $1-(1+\varepsilon)^2 = -2\varepsilon+\varepsilon^2$

$-a_1 + S_n = S_{n-1} - \varepsilon(S_n + a_1 - a_n)$

$a_{13} = 1-11\varepsilon+45\varepsilon^2-84\varepsilon^3+70\varepsilon^4-21\varepsilon^5+\varepsilon^6$

$a_{14} = 1-12\varepsilon+55\varepsilon^2-120\varepsilon^3+126\varepsilon^4-56\varepsilon^5+7\varepsilon^6$

$a_{15} = 1-13\varepsilon+66\varepsilon^2-165\varepsilon^3+210\varepsilon^4-126\varepsilon^5+28\varepsilon^6-\varepsilon^7$ (11.5; 9.8.5/3; 9.7.2)

$a_{16} = 1-14\varepsilon+78\varepsilon^2-220\varepsilon^3+330\varepsilon^4-252\varepsilon^5+84\varepsilon^6-8\varepsilon^7$ (13.6; 11.10.6/3; 11.9.; 7.12)

$1 \quad \frac{(n-2)}{1} \quad (n-3)(\frac{n}{2}-2) \quad \frac{(n-5)(n-6)(\frac{n}{2}-2)}{3}$

$\frac{(n-3)(n-4)}{2} \quad \frac{(n-4)(n-5)(n-6)}{2.3}$

$\frac{(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)}{2.3.4} \quad \frac{(n-6)(n-7)(n-8)(n-9)(n-10)}{2.3.4.5}$

$\frac{11.10.9.8}{2.3.4} = 330 \quad \frac{9.8.7.6}{2.3.4} = 126 \quad \frac{10.9.8.7.6}{2.3.4.5} = 252$

$(n-8)(n-9)(n-10)(n-11)$

$a_1 = \frac{1}{8} \quad \varepsilon = \frac{1}{8}$

$\frac{a_n}{a_1} = 1 - \frac{n-2}{1}\varepsilon + \frac{(n-3)(n-4)}{1.2}\varepsilon^2 - \frac{(n-4)(n-5)(n-6)}{1.2.3}\varepsilon^3 + \frac{(n-5)(n-6)(n-7)(n-8)}{1.2.3.4}\varepsilon^4 - \dots$

$= \binom{n}{0} - \binom{n-2}{1}\varepsilon + \binom{n-4}{2}\varepsilon^2 - \binom{n-6}{3}\varepsilon^3 + \binom{n-8}{4}\varepsilon^4 - \dots$

180

252	210	120	45	10	1					
462	330	165	55	11	1					
924	792	495	220	66	12	1				
1716	1287	715	286	78	13	1				
3432	3003	2002	1001	364	91	14	1			
6435	5005	3003	1365	455	105	15	1			
12870	11440	8008	4368	1820	560	120	16	1		
24310	19448	12376	6188	2380	680	136	17	1		
48620	43758	31824	18564	8568	3060	816	153	18	1	
92378	75582	50388	27132	11628	3876	969	171	19	1	
167960	125970	77720	38760	15504	4845	1140	190	20	1	

$28 \cdot \frac{7}{2} - \frac{8}{2}$

-196

$8^2 - 8$ -8

-8 $+8$

$\frac{6 \cdot 64 \cdot 7 \cdot 3}{2}$

448

1344

224

64 1120

28.8

-24

$+1$

$7\frac{41 \cdot 64}{2} - \frac{6 \cdot 64}{2}$

-287

6

$287 \cdot 32$

843

562

8992

$3\frac{6 \cdot 64}{252 \cdot 7} \cdot \frac{7}{2}$

$\frac{7}{128} - \frac{27}{512} = \frac{1}{512}$

$\frac{5 \cdot 9}{1024} - \frac{3 \cdot 27}{2048} = \frac{90-81}{2048} = \frac{9}{2048}$

$\frac{1}{4} - \frac{1}{4}$

$\frac{1}{8} - \frac{1}{8}$

$\frac{5}{64} - \frac{1}{16} = \frac{1}{64}$

$\frac{7}{128} - \frac{1}{32} = \frac{3}{128}$

$\frac{3 \cdot 7}{4 \cdot 256} - \frac{1}{64} = \frac{5}{1024}$

$\frac{1}{8} + \frac{1}{64} = \frac{9}{64}$

	$\frac{1}{16}$		
8	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{2}$	
64	$\frac{7}{128}$	$\frac{7}{2}$	3
			$\frac{41}{2}$
8.64	$\frac{3}{64}$	24	
			140
	$\frac{41}{1024}$	164	956
	$\frac{35}{1024}$	1120	
	$\frac{239}{8 \cdot 1024}$	7648	
	$\frac{51}{2 \cdot 1024}$		
	$\frac{1393}{64 \cdot 1024}$		

$8 \cdot 239 = 1912$ 2^{12} 2^{15} 2^{18}

$239 \cdot 32$

717

478

7648

$35 \cdot 4$

$140 \cdot 8$

1120

$a_m = a_{m-1} + \frac{a_{m-2}}{8}$

$b_3 + b_4 + b_5 + \dots b_n = 8(b_{n-1} - b_1)$

$b_3 = 8(b_2 - b_1)$

$b_4 = 8(b_3 - b_2) = 8^2 b_2 - 8 b_2 - 8^2 b_1$

$b_5 = 8(b_4 - b_3) =$

$= (8^3 - 8^2 - 8^2) b_2 - (8^3 - 8^2) b_1$

$b_6 = 8(b_5 - b_4) = (8^4 - 2 \cdot 8^3) b_2 - (8^4 - 8^3) b_1$

$- 8^3 + 8^2) b_2 + 8^3 b_1$

$= (8^4 - 3 \cdot 8^3 + 8^2) b_2 - (8^4 - 2 \cdot 8^3) b_1$

$b_7 = (8^5 - 3 \cdot 8^4 + 8^3) b_2 - (8^5 - 2 \cdot 8^4) b_1$

$- (8^4 - 2 \cdot 8^3) \quad + (8^4 - 8^3) b_1$

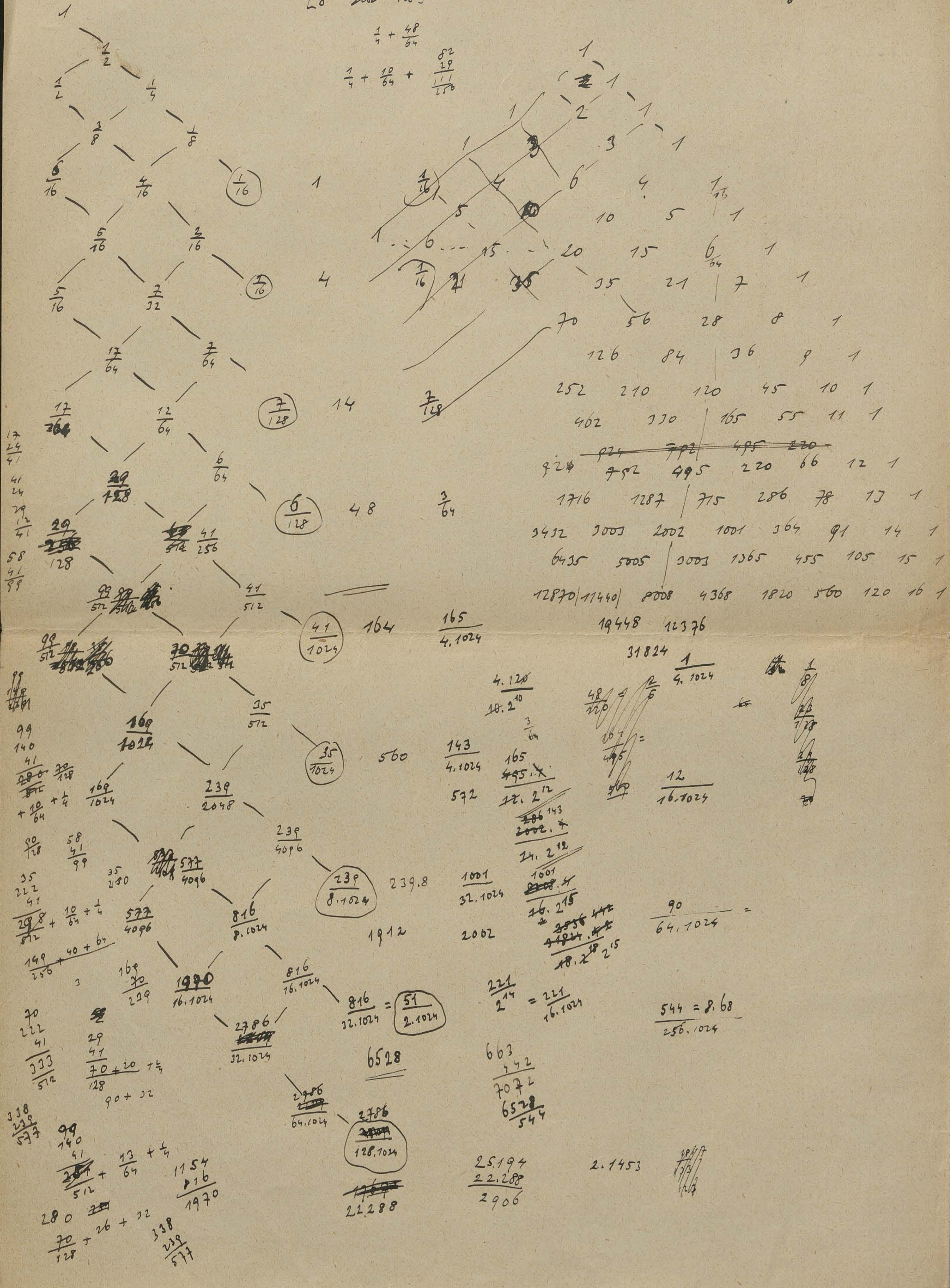
$= (8^5 - 4 \cdot 8^4 + 3 \cdot 8^3) b_2 - (8^5 - 3 \cdot 8^4 + 8^3) b_1$

$b_3 + b_4 = 8(b_3 - b_1)$

$b_4 + b_5 = 8(b_4 - b_2)$

$\frac{b_3 + b_4}{b_3} = \frac{b_3 - b_1}{b_2 - b_1}$

$\frac{b_4}{b_3} = \frac{b_3 - b_1}{b_2 - b_1} - 1 = \frac{b_3 - b_2}{b_2 - b_1}$



181
$2\left[\frac{1}{8} + \frac{31}{128}\right] + \frac{17}{64}$
$\frac{1}{4} + \frac{48}{64}$
$\frac{1}{4} + \frac{10}{64} +$
1
1 1
1 2 1
1 3 3 1
1 4 6 4 1
1 5 10 10 5 1
1 6 15 20 15 6 1
1 7 21 35 35 21 7 1
1 8 28 56 70
126 84 36 9 1
252 210 120 45 10 1
462 330 165 55 11 1
924 792 495 220 66 12 1
1716 1287 715 286 78 13 1
3432 3003 2002 1001 364 91 14 1
6435 5005 3003 1365 455 105 15 1
12870 11440 8008 4368 1820 560 120 16 1
19448 12376
31824
$\frac{1}{16}$ 1
$\frac{4}{16}$ 4
$\frac{7}{128}$ 14
$\frac{6}{128}$ 48
$\frac{41}{1024}$ 164
$\frac{35}{1024}$ 560
$\frac{239}{8.1024}$ 239.8
1912
$\frac{816}{32.1024} = \frac{51}{2.1024}$
6528
$\frac{2786}{128.1024}$
22.288
$\frac{165}{4.1024}$
$\frac{143}{4.1024}$
572
$\frac{1001}{32.1024}$
2002
$\frac{221}{2^{14}} = \frac{221}{16.1024}$
663
442
7072
6528
544
25.194
22.288
2906
2.1453
$\frac{1}{4.1024}$
$\frac{12}{16.1024}$
$\frac{90}{64.1024}$
$\frac{544}{256.1024} = 8.68$

$$a_{m-1} - a_m = \frac{a_{m-2}}{8}$$

$$a_{m-2} - a_{m-1} = \frac{a_{m-3}}{8}$$

$\vdots$

$$a_2 - a_m = \frac{a_1 + a_2 + \cdots - a_{m-2}}{8}$$

$$a_m = a_{m-1} - \frac{a_{m-2}}{8}$$

$$a_m = \frac{b_m}{8^m}$$

$$a_2 - a_3 = \frac{a_1}{8} \qquad a_3 = a_2 - \frac{a_1}{8}$$

$$a_4 - a_3 = \frac{a_2}{8} \qquad a_4 = a_3 - \frac{a_2}{8} = \frac{7a_2 - a_1}{8}$$

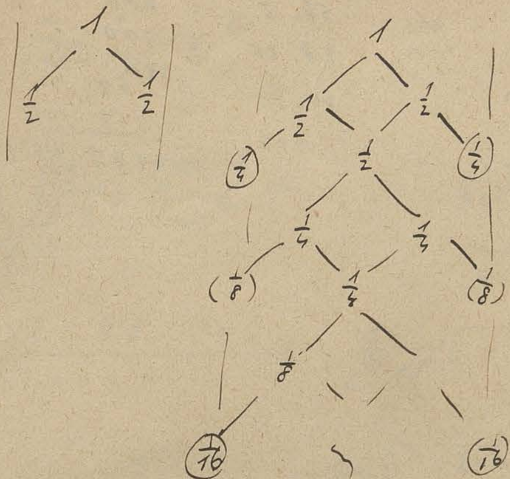
$$a_5 - a_4 = \frac{a_3}{8} \qquad a_5 = a_4 - \frac{a_3}{8} =$$

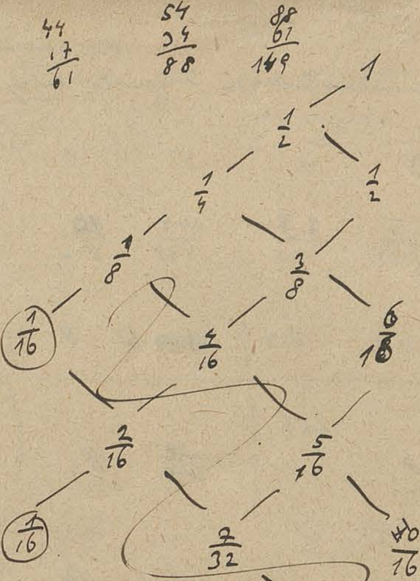
$$\frac{c_3}{16} = \frac{c_2}{4} - \frac{c_1}{8} \qquad \frac{b_3}{64} = \frac{b_2}{8} - \frac{b_1}{8}$$

$$c_3 = 4c_2 - 2c_1 \qquad b_3 = 8(b_2 - b_1)$$

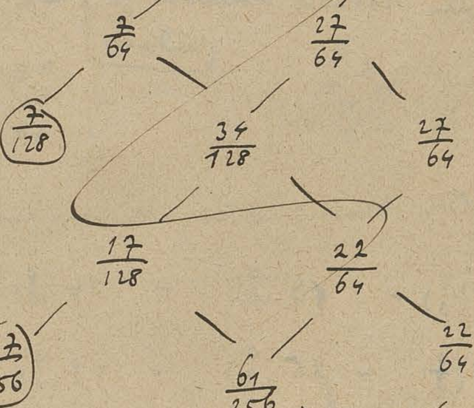
$$a_m = a_{m-1} - \frac{3}{16} a_{m-2}$$

$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{16}$
$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{64}$
$\frac{9}{64}$	$\frac{9}{256}$
$\frac{27}{256}$	$\frac{27}{4.256}$
$\frac{3.27}{4.256}$	

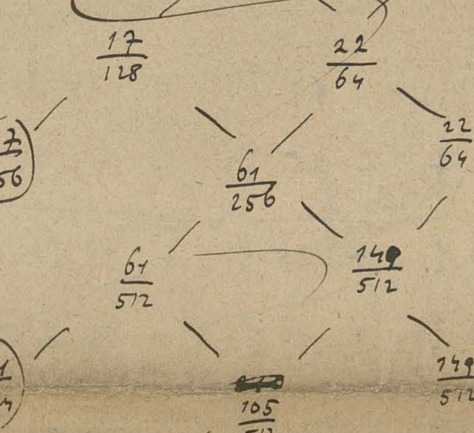




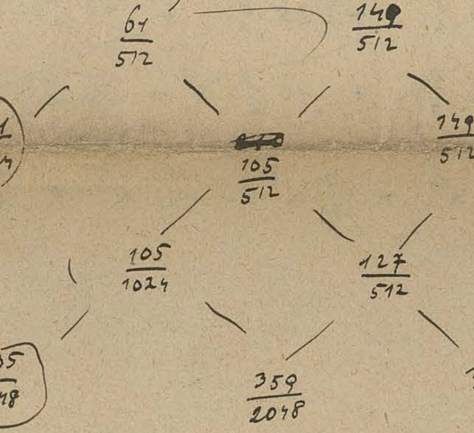
$\Delta = 0$



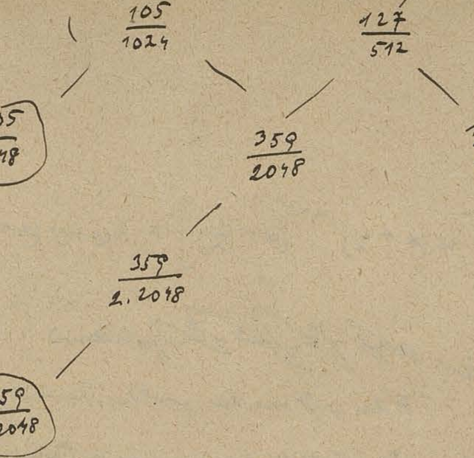
$\Delta = \frac{1}{128}$



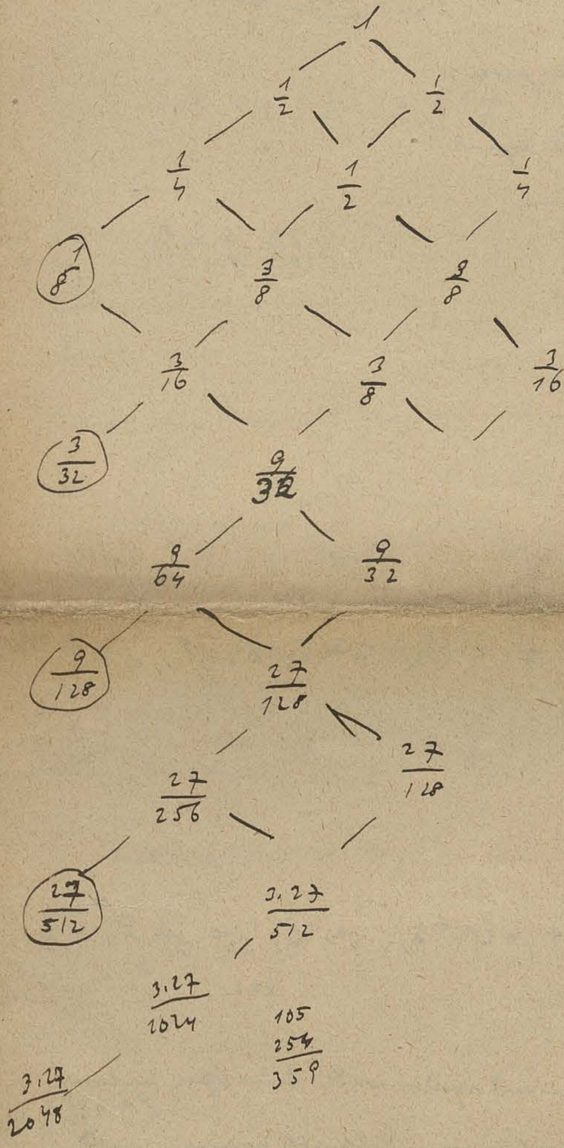
$\Delta = \frac{3}{256}$



$\Delta = \frac{7}{256}$



$\Delta =$



$\frac{165}{12 \cdot 1024 \cdot 4}$

$\frac{143}{14 \cdot 1024 \cdot 464}$

$\frac{1001}{16 \cdot 1024 \cdot 16 \cdot 7}$

$\frac{221}{18 \cdot 1024 \cdot 16 \cdot 4}$

$\frac{12597}{21 \cdot 1024 \cdot 16 \cdot 16 \cdot 7}$

$\frac{11}{2 \cdot 1024}$

$\frac{13}{14 \cdot 1024 \cdot 16}$

$\frac{455}{1024 \cdot 16 \cdot 2}$

$\frac{119}{1024 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 2}$

$\frac{487}{1024 \cdot 16 \cdot 2}$

105
357
464

232
61
$\frac{293}{1024}$ + 254

$\frac{120 \cdot 4}{40}$ $\frac{48}{1024}$ $\frac{6}{128} = \frac{3}{64}$

1 2 4 16 56 192 656 4584

2 2 4

$\frac{3 \cdot 16}{14} = \frac{3 \cdot 8}{7}$ $\frac{56}{192} = \frac{82}{24} = \frac{41}{3 \cdot 4}$ $\frac{1584}{656}$

Wahrscheinl. für Maximal elongation (innerhalb total μ Intervalle) betragen

für $\mu = 8$: n =	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\frac{7 \cdot 8}{256}$	$\frac{4 \cdot 7}{128}$	$\frac{2 \cdot 7}{128}$	$\frac{1 \cdot 7}{128}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{16}{512}$	$\frac{2}{512}$	$\frac{1}{256}$
=	$7 \cdot 8$	$7 \cdot 8$	$7 \cdot 4$	$7 \cdot 4$	8	8	1	1

$$= \frac{\binom{8}{3}}{2^8} \quad \Big| \quad \binom{8}{2} \quad 256 \quad \Big| \quad \binom{8}{1} \quad \Big| \quad \binom{8}{0}$$

56 . 5 = 280
28 . 25 = 700
64 . 61 = 3844
113 = 113
4997

Allgemein ~~beträgt~~ Wahrsch. für Maximal Elongation n ~~[illegible]~~ in μ Intervallen (und n−1)

$\binom{m}{n} = \binom{m-1}{n-1} + \binom{m-1}{n}$

~~$n = \mu - 2k$~~ für gerade n

$n = \mu - 2k - 1$ für ungerade

μ

Mittl. ~~[illegible]~~ der Elong. Quadrat:

$\binom{8}{0} = \binom{9}{1} - \binom{8}{1}$

$$2^9 \cdot \overline{E_m^2} = 1 \cdot \binom{9}{4} + 4\binom{9}{3} + 16\binom{9}{2} + 36\binom{9}{1} + 64\binom{9}{0}$$
$$+ 9\binom{9}{3} + 25\binom{9}{2} + 49\binom{9}{1} + 81\binom{9}{0}$$

$$2^8 \cdot \overline{E_m^2} = 1\binom{8}{3} + 9\binom{8}{2} + 25\binom{8}{1} + 49\binom{8}{0}$$
$$+ 4\binom{8}{3} + 16\binom{8}{2} + 36\binom{8}{1} + 64\binom{8}{0}$$

$$\left(x + \frac{1}{x}\right)^9 = \binom{9}{0} x^9 + \binom{9}{1} x^7 + \binom{9}{2} x^5 + \binom{9}{3} x^3 + \binom{9}{4} x + \binom{9}{4}\frac{1}{x} + \binom{9}{3}\frac{1}{x^3} + \binom{9}{2}\frac{1}{x^5} + \binom{9}{1}\frac{1}{x^7} + \binom{9}{0}\frac{1}{x^9}$$

$$\frac{\partial}{\partial x}(\quad) = 9 \cdot \binom{9}{0} x^8 \cdots$$

−

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[x \frac{\partial}{\partial x}(\quad)\right] = 81\binom{9}{0} + \cdots$$

+

$$\overline{E_m^2} = \frac{\frac{d}{dx}\left[x \frac{d}{dx}\left(x + \frac{1}{x}\right)^\mu\right]_{x=1}}{2^{\mu+1}} = \frac{d}{dx}\left[\mu\left(x + \frac{1}{x}\right)^{\mu-1}\left(x - \frac{1}{x}\right)\right] = \mu(\mu-1)\left(x + \frac{1}{x}\right)^{\mu-2}\left(x - \frac{1}{x}\right)^2\Big|_{x=1} + \mu\left(x + \frac{1}{x}\right)^{\mu-1}\left(x + \frac{1}{x}\right)\Big|_{x=1} = \mu \cdot 2^\mu$$

$$\overline{E_m^2} = \frac{\mu \cdot 2^\mu}{2^{\mu+1}} = \frac{\mu}{2}$$ ~~[illegible]~~

Dabei wird nur die positive Verschieb. in Betracht gezogen und negative werden belassen [illegible]

Das Mittel ist genommen in Bezug auf alle Teilchen welche vom Nullpunkt ausgegangen sind

17
13 . 9
9 . 36
5 . 84
1 . 126

17
117
324
420
126
1004

81, 64 }
49, 36 }
25, 16 }
9, 4 }
1

145
85 . 13
41 . 36
13 . 84
1 . 126

145
85
255
123
246
84
252
126
3944
512

$\frac{493}{64} = \frac{29 \cdot 17}{64}$

$$4\binom{8}{3} + 16\binom{8}{2} + 36\binom{8}{1} + 64\binom{8}{0} \Big\} = \frac{(\mu-1)\, 2^{\mu-1}}{2^{\mu+1}}$$
$$+ 4\binom{8}{2} + 16\binom{8}{1} + 36\binom{8}{0}$$

$$\frac{2}{\pi}\int_0^\infty \sum_{n=1}^{m} \frac{1}{(1+x^2)^{n+1}}\,dx \qquad \Sigma = \frac{\frac{1}{1+x^2} - \frac{1}{(1+x^2)^{m+1}}}{\frac{x^2}{1+x^2}} = \frac{1-\frac{1}{(1+x^2)^{m+1}}}{x^2} = \frac{(1+x^2)^{m+1}-1}{x^2(1+x^2)^{m+1}}$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \sum_{k=1}^{m+1}\binom{m+1}{k} \frac{x^{2(k-1)}}{(1+x^2)^{m+1}}\,dx$$

$$A_n = \frac{1}{2}\,\frac{1.3.5.7.9\ \ (2n-1)}{2.4.6.\ \ \ 2n} = \frac{2n!}{2^{2n}(n!)^2}$$

$$\lim \frac{2n!}{2^{2n}(n!)^2} = \frac{\left(\frac{2n}{e}\right)^{2n}\sqrt{2n\pi}}{\left(\frac{n}{e}\right)^{2n} 2n\pi\,.\,2^{2n}} = \frac{1}{1}\frac{1}{\sqrt{n\pi}} \qquad \frac{1}{2}\ \frac{1}{\sqrt{2 2}}$$

$$\lim\binom{\mu}{\frac{\mu+2-n}{2}} = \frac{\mu!}{\frac{\mu+2-n}{2}!\ \frac{\mu-2+n}{2}!}$$

$$\sum^n A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\int \frac{dn}{\sqrt{n}} = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{n}{\pi}}$$

$$\int_0^\infty e^{-x^2}dx = \frac{1}{2}\ \frac{\sqrt{\pi}}{2} \qquad \lim \frac{a+b!}{a!\,b!} = \frac{\left(\frac{a+b}{e}\right)^{a+b}\sqrt{(a+b)2\pi}}{\left(\frac{a}{e}\right)^a\left(\frac{b}{e}\right)^b\sqrt{ab\,(2\pi)^2}} = \left(\frac{a+b}{ab}\right)^{a+b}\sqrt{\frac{a+b}{ab\,2\pi}}$$

$$\lim_{m=\infty}\left[\frac{1}{2} + \sum_{n=1}^{2m-1} A_n\right] \neq \frac{1}{2}\sqrt{\frac{2m}{\pi}} = \sqrt{\frac{m}{2\pi}}$$ proportional mit mittl. Abw. und durchschnittl. Abw.

Andere Weise:

Wahrsch. für [illegible] Elongation bis μ betragen

für $n = 1$ 2 [illegible] 4 5 6 7 8 9 10 11 12 (für gerades μ) $\frac{d}{dx}\,x\frac{d}{dx}\left(x+\frac{1}{x}\right)^n$ =

$$\frac{1}{2^{\mu+1}}\left[\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}}\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}-1}\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}-2}\cdots\right]$$

Also durchschnittl. [illegible] Elongation

$$\overline{E}_m = \frac{1}{2^{\mu+1}}\sum\left[1.\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}} + 5\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}-1} + 9\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}-2} + 13\binom{\mu+1}{\frac{\mu}{2}-3}\cdots\right]$$

mittlere [illegible] Elong.

$$\overline{E_m^2} = \frac{1}{2^{\mu+1}}\sum\left[1(\ ) + 9(\ ) + 25(\ ) + 49(\ ) + 4(\ ) + 16(\ ) + 36(\ )\ \ \mu^2\right]$$

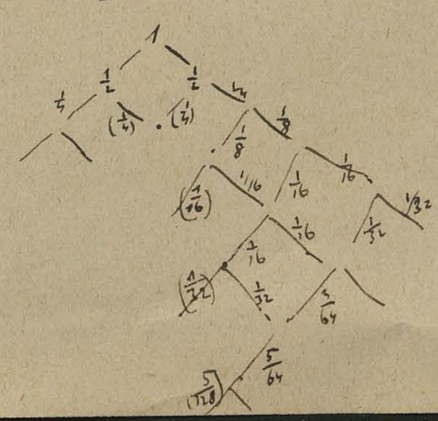
$$x\frac{d}{dx}\left[x\frac{d}{dx}\left(x+\frac{1}{x}\right)^{\mu}\right] =$$

$$\mu\left(x+\frac{1}{x}\right)^{\mu-1}\left(x-\frac{1}{x}\right)$$

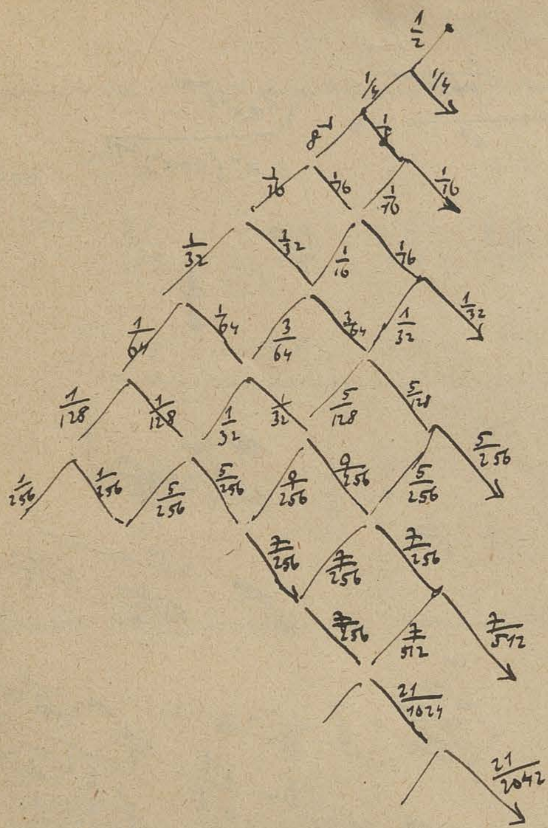
$$\mu(\mu-1)\left(x+\frac{1}{x}\right)^{\mu-2}\left(x-\frac{1}{x}\right)^2 + \mu\left(x+\frac{1}{x}\right)^{\mu}\Big/_{x=1} = \mu.2^{\mu} \qquad \text{also } \overline{E^2} \sim \mu$$

Wahrsch. der Wiederkehr in die 0 Lage (nach Verlassen derselben) im Zeitpunkt

2	4	6	8
$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$		
$\frac{2}{2^2.2}$	$\frac{6}{2^4.4}$	$\frac{20}{2^6.6}$	$\frac{70}{2^8.8}$



$\frac{8.7.6.5}{1.2.3.4}$


1/2
1/4
1/4
1/8
1/16
1/16
1/16
1/16
1/32
1/32
1/16
1/16
1/32
1/64
1/64
3/64
3/64
1/32
1/128
1/128
1/32
1/32
5/128
5/128
1/256
1/256
5/256
5/256
9/256
9/256
5/256
5/256
7/256
7/256
7/256
7/256
7/512
7/512
21/1024
21/2042

$$\psi(\Delta) = \sqrt{\frac{\mu}{\pi}}\, e^{-\mu\Delta^2}$$

$$\int_0^\infty e^{-\left(\frac{N\gamma}{2H\theta}+\mu\right)\Delta^2} d\Delta = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\mu+\frac{N\gamma}{2H\theta}}}\ \frac{\mu}{\pi}$$

$$\frac{\partial f/\partial x}{f} \ll \frac{\partial\varphi/\partial x}{\varphi}$$

$$f(\lambda)\,\varphi(\lambda) = f(\lambda_0)\varphi(\lambda_0) + (\lambda-\lambda_0)\left[f'(\lambda_0)\varphi(\lambda_0) + \varphi'(\lambda_0) f(\lambda_0)\right] + \cdots$$

$$= f(\lambda_0)\,\varphi(\lambda) + (\lambda-\lambda_0)\, f'(\lambda_0)\,\varphi(\lambda) + \cdots$$

$$+\partial H = \frac{1}{\gamma}\left[1-\sqrt{\frac{1}{1+\frac{N\gamma}{2H\theta\mu}}}\right] \qquad (1-\gamma\partial H)^2 = \frac{\mu}{\mu\cdots}$$

$$\mu = \frac{\mu}{(1-\gamma\partial H)^2} - \frac{N\gamma}{2H\theta} \qquad (1-\gamma\partial H)^2 = \frac{1}{1+\cdots}$$

$$\frac{d\xi^2}{dt} = F \qquad \frac{d\xi}{dt}$$

$$\lim \gamma = 0$$

$$\frac{1}{\gamma}\left[1-\left(1+\frac{1}{4}\frac{N\gamma}{2H\theta\mu}\right)\right]$$

$$1+\frac{N\gamma}{\dots} = \frac{1}{(1-\gamma\partial H)^2} - 1$$

$$\mu = \frac{N\gamma\theta}{2H\theta}\ \frac{1}{\frac{1}{(1-\gamma\partial H)^2}-1}$$

$$\frac{m_k}{2}$$

$$\xi$$

$$\frac{m_1}{2}\xi_1^2 + \frac{m_2}{2}\xi_2^2 + \cdots$$

$$W(v)\, v\, dv = e^{-\frac{1}{v}\cdots}\ v\,dv$$

$$\frac{m_1(\xi_1-\xi)^2}{2} + \frac{m_2(\xi_2-\xi)^2}{2} + \cdots + \qquad \xi = \frac{\sum m_k \xi_k}{\sum m_k}$$

$$-2\xi \sum m_k \xi_k - \eta\cdots$$

$$\varphi = \sum \frac{m_k(\xi_k^2+\eta_k^2+\zeta_k^2)}{2} + \frac{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)\left(\sum m_k\right)}{2}$$

$$1.0003$$

$$\left(\frac{\varphi-\varphi_0}{\varphi_0}\right)^2 = \left(\frac{\varphi}{\varphi_0}\right)^2 - 1$$

$$\underbrace{\sum \frac{m_k v_k^2}{2}}_{\varphi_0} = \underbrace{\frac{\left(\sum m_k \xi_k\right)^2 + \left(\sum m_k \eta_k\right)^2 + \cdots}{2\sum m_k}}$$

$$\frac{\left(\sum \xi_k\right)^2 + \left(\sum \eta_k\right)^2 + \cdots}{2n} = \frac{\sum(\xi_k^2) + 2\sum \xi_i \xi_k + \cdots}{2n}$$

$$= \frac{\left(\frac{MV^2}{2}\right)^2}{\left(\sum \frac{m_k v_k^2}{2}\right)}$$

$$(5.10^{-5})^3 = 125.10^{-15} = 10^{-13}$$

$$\frac{1}{\sqrt{3.10^6}} = 0.6.10^{-3}$$

$$\frac{\int f(\xi_1)d\xi_1\left[\sum \frac{m_k}{2}(\xi_k^2+\eta_k^2+\zeta_k^2) - n\frac{mc^2}{2}\right]^2}{\int f(\xi_1)d\xi_1}$$

$$= \int \frac{\frac{1}{2}\sum v^4 e^{-v^2} dv - nc^2 \sum v^2 \cdots}{\sum v^2} = 0 \qquad = \sum v^2$$

$$1 : 1.000\,0002$$

$$1 + 2.10^{-7}$$

$$\frac{\left(\sum m_k v_k^2\right)^2 - 2nmc^2 \sum m_k v_k^2 + m^2 n^2 c^4}{m^2 n^2 c^4}$$

$$\int x e^{-x} dx = -x e^{-x} dx + \int e^{-x} dx$$

$$= \int \frac{\left(\sum m_k v_k^2\right)^2}{m^2 n^2 c^4} - 1 = \frac{\int \sum m_k v_k^4 + 2\sum m_k v_i^2 v_k^2}{\cdots} - 1 \qquad \frac{\sum v^6}{\sum c^4 v^2} + 2\frac{(v^2)^2}{c^8}$$

$$\frac{15}{4}\frac{\alpha^4}{c^4} + 2\left(\frac{3}{4}\right)^2 \alpha^4$$

$$\frac{\partial F}{\partial \alpha} = \int_0^\infty \left[F(\alpha-\Delta) - F(\alpha+\Delta)\right] \frac{d\chi^F}{dt}(\Delta)\, d\Delta \quad ~~\left[F'(\alpha-\Delta) + F'(\alpha+\Delta)\right]\chi(\Delta)\,d\Delta~~$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(\xi)\,\chi(\alpha-\xi)\,d\xi$$

$$0 = \int_0^\infty \left[F(\alpha-\Delta) - F(\alpha+\Delta)\right] \frac{d\chi^F}{dt}(\Delta)\, d\Delta$$

$$\chi_t(\Delta) = \int_\Delta^\infty \psi_t(\Delta)\, d\Delta$$

$$\int_0^\infty \left[F(\alpha-\Delta) - F(\alpha+\Delta)\right] \varphi(\Delta)\, d\Delta = 0$$

$$\varphi(\Delta) = a_0 + a_1\Delta + a_2\Delta^2 + \cdots$$

$$\varphi(\Delta) = k\cdot\alpha$$

$$\int_0^\infty \Delta^n e^{-\beta(\alpha-\Delta)^2} d\Delta$$

$$A = \beta x^2$$

$$\frac{\int x^2 e^{-\beta x^2} dx}{\int e^{-\beta x^2} dx} = \frac{1}{2\beta}$$

$$\frac{\int \beta x^2 e^{-\alpha\beta x^2} d(\beta x^2)}{\int e^{-\alpha\beta x^2} d(\beta x^2)} = \frac{1}{\alpha}\frac{\int y^3 e^{-y^2} dy}{\int y\, e^{-y^2} dy} = \frac{1}{\alpha}$$

184

$\alpha_t - \alpha_0 \mp \frac{t}{\beta}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\varphi}\right)_{\alpha_0}$

$\chi_\alpha(\Delta) =$

$\alpha_0 - \alpha = \Delta$

$\alpha = \alpha_0 - \Delta$

$\psi_\alpha(\Delta)\, d\Delta$

$$n_2 = \int_{-\infty}^{\alpha_0} F(\alpha)\, d\alpha \int_{\alpha_0-\alpha}^{\infty} \psi_\alpha(\Delta)\, d\Delta = \int^{+\infty} F(\alpha_0-\Delta)\, d\Delta \int_{\Delta} \psi_\alpha(\Delta)\, d\Delta$$

$$n_3 = \int_0^{\infty} F(\alpha_0+\Delta)\, d\Delta \int_{\Delta}^{\infty} \psi_\alpha(-\Delta)\, d\Delta$$

$$-D\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha=\alpha_0} t.\, F(\alpha_0) + F(\alpha_0)\left[\int_0^{\infty} d\Delta\, \chi_\alpha(\Delta) - \int_0^{\infty} d\Delta\, \chi_\alpha(-\Delta)\right] - F'(\alpha_0)\left[\int_0^{\infty}\Delta\, \chi_\alpha(\Delta) + \int_0^{\infty}\Delta\, \chi_\alpha(-\Delta)\right]$$

$$+ \frac{F''(\alpha)}{2}\left[\int \Delta^2 \chi(\Delta) + \int \ldots\right] + \frac{F'''}{3!} \ldots$$

$$\int_0^{\infty} d\Delta\, \chi(\Delta) = \Delta\chi(\Delta) - \int \frac{\partial\chi}{\partial\Delta}\cdot\Delta\, d\Delta$$

$$= \int_0^{\infty} \psi(\Delta)\cdot\Delta\, d\Delta$$

$$\int_0^{\infty} d\Delta\, \chi(-\Delta) = - \int_0^{\infty} \frac{\partial\chi(-\Delta)}{\partial\Delta}\cdot\Delta\, d\Delta$$

$$-\psi(-\Delta)$$

$$\Phi' \frac{N}{H\theta} e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi}$$

$$\int_0^{\infty} \psi_\alpha(\Delta)\,\Delta\, d\Delta - \int_0^{\infty} \psi_\alpha(-\Delta)\,\Delta\, d\Delta$$

$$\frac{1}{2}\left[\int_0^{\infty} \psi_\alpha(\Delta)\,\Delta^2\, d\Delta + \int_0^{\infty} \psi_\alpha(-\Delta)\,\Delta^2\, d\Delta\right]$$

$$-D\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha=\alpha_0} t\, F(\alpha_0) + F(\alpha_0)\underbrace{\left[\int_0 \psi_\alpha(\Delta)\,\Delta\, d\Delta - \int_0^{\infty} \psi_\alpha(-\Delta)\,\Delta\, d\Delta\right]}_{\overline{\Delta}_\alpha} - F'(\alpha_0)\underbrace{\left[\int_0^{\infty} \psi_\alpha(\Delta)\,\Delta^2\, d\Delta + \int_0^{\infty} \psi_\alpha(-\Delta)\,\Delta^2\, d\Delta\right]}_{\frac{1}{2}\overline{\Delta^2_\alpha}}$$

$$-D\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha_0} t + \overline{\Delta}_\alpha + \frac{N}{2H\theta}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)_{\alpha_0} \overline{\Delta^2_\alpha} + \frac{1}{3!}\overline{\Delta^3_\alpha}\left[\left(\frac{\partial\Phi}{\partial\alpha}\right)^2\left(\frac{N}{H\theta}\right)^2 + \frac{\partial^2\Phi}{\partial\alpha^2}\left(\frac{N}{H\theta}\right)\right] + \cdots$$

$$1 + \left(\Phi'\frac{N}{H\theta}\Delta\right)^2$$

$$1 - \left(e^{-\frac{N}{H\theta}} \ldots + e^{-\frac{N}{H\theta}} \ldots\right)$$

Kerst

Bringe $\frac{\partial \Phi}{\partial \alpha} = 0$

$$\xi\; a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi} \Delta\alpha \int \frac{d\alpha}{t+\frac{t^2\beta}{2K}}\, e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}\left(\frac{\alpha_t-\alpha}{t+\frac{t^2\beta}{2K}}\right)^2} \qquad \frac{\alpha}{t+\frac{t^2\beta}{2K}} = \xi$$

$$\sqrt{\frac{\frac{N}{\theta H}\frac{K}{2}}{\pi}}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}(\xi_t-\xi)^2}\, d\xi = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}}} = \text{const}$$

mittlere Verschiebungsquadrat:

$$a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi} \sqrt{\frac{\frac{N}{\theta H}\frac{K}{2}}{\pi}} \underbrace{\int \frac{d\alpha}{t+\frac{t^2\beta}{2K}}\, e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}\left(\frac{\alpha_t-\alpha}{\ldots}\right)^2} (\alpha_t-\alpha)^2}_{\left(t+\frac{t^2\beta}{2K}\right)^2 \underbrace{\int (\xi_t-\xi)^2\, e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}(\xi_t-\xi)^2}\, d\xi}_{\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\left(\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}\right)^3}}}} \qquad \int e$$

$$= \underbrace{a\, e^{-\frac{N}{H\theta}\Phi}}_{\text{const}} \cdot \frac{1}{2}\, \frac{\left(t+\frac{t^2\beta}{2K}\right)^2}{\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}}$$

$$K\ddot{\alpha} = -\beta\dot{\alpha}$$

$$K\dddot{\alpha} = -\beta\ddot{\alpha} = \frac{\beta^2}{K}\dot{\alpha}$$

$$K\ddddot{\alpha} = -\beta\dddot{\alpha} = -\frac{\beta^3}{K^2}\dot{\alpha}$$

$$\alpha_t = \alpha_0 + t\dot{\alpha} - \frac{\beta t^2}{2K}\dot{\alpha} + \frac{\beta^2 t^3}{2.3.K^2}\dot{\alpha} - \frac{\beta^3 t^4}{4!\, K^3}\dot{\alpha}$$

$$\alpha_t = \alpha_0 + \dot{\alpha}\left(1-e^{-\frac{\beta t}{K}}\right)\frac{K}{\beta}$$

$$\dot{\alpha} = \frac{(\alpha_t-\alpha_0)}{1-e^{-\frac{\beta t}{K}}}\frac{\beta}{K}$$

$$e^{-\frac{N}{\theta H}\frac{K}{2}\dot{\alpha}^2}\, d\dot{\alpha}$$

$$\sqrt{\frac{\frac{N}{\theta H}\frac{K}{2}}{\pi}} \int e^{-\frac{N}{\theta H}\frac{K}{2}\left(\frac{\alpha_t-\alpha_0}{1-e^{-\frac{\beta t}{K}}}\frac{\beta}{K}\right)^2} \frac{\beta}{K}\, \frac{(\alpha_t-\alpha)^2\, d\alpha}{\left(1-e^{-\frac{\beta t}{K}}\right)}$$

$$\left[\left(1-e^{-\frac{\beta t}{K}}\right)\frac{\beta}{K}\right]^2 \int e^{-\frac{N}{\theta H}\frac{K}{2}(\xi_t-\xi)^2}\, (\xi_t-\xi)^2\, d\xi$$

$$= \ldots \frac{1}{2}\, \frac{\left[\left(1-e^{-\frac{\beta t}{K}}\right)\frac{\beta}{K}\right]^2}{\frac{N}{H\theta}\frac{K}{2}} \qquad \frac{H\theta}{N}$$

$F(\alpha+\Delta\alpha) - F(\alpha)$

$$\int^{\alpha+\Delta\alpha} F(\alpha)\, d\alpha - \int^{\alpha} F(\alpha)\, d\alpha$$

$$+\mathcal{D}\,y\,\alpha\,t\,e^{+\frac{N}{H\theta}\frac{\beta\alpha^2}{2}} = \int_0^\infty e^{-\frac{N}{H\theta}k_2(\alpha-\Delta)^2}\chi(\Delta)\,d\Delta - \int_0^\infty e^{-\frac{N}{H\theta}k_2(\alpha+\Delta)^2}\chi(\Delta)\,d\Delta$$

$$\lg F = -\frac{N}{H\theta}k_2\alpha^2$$

$$-\frac{\partial G}{\partial\alpha} = \frac{N}{H\theta}\Big[\int(\alpha-\Delta)\,e^{-\frac{N}{H\theta}k_2(\alpha-\Delta)^2}\chi(\Delta)\,d\Delta + \int(\alpha+\Delta)\,e^{-\frac{N}{H\theta}k_2(\alpha+\Delta)^2}\chi(\Delta)\,d\Delta\Big]$$

$$F(\alpha) = e^{+\frac{\beta}{2}\alpha^2}$$

$$F'(\alpha) = +\alpha\beta e^{+\frac{\beta}{2}\alpha^2}$$

$$F'' \quad +\beta e^{+\frac{\beta}{2}\alpha^2} + \alpha^2\beta^2 e^{+\frac{\beta}{2}\alpha^2}$$

$$F''' \quad 3\beta^2\alpha e^{+\frac{\beta}{2}\alpha^2} + \alpha^3\beta^3 e^{-\frac{\beta}{2}\alpha^2}$$

$$3\beta^2 e^{-\frac{\beta}{2}\alpha^2} + 6\beta^3\alpha^2 e^{-\frac{\beta}{2}\alpha^2} + \dots$$

$$F^{(5)} \quad +15\beta^3\alpha\, e^{-\frac{\beta}{2}\alpha^2} + 10\,\beta^4\alpha^3 e^{-\frac{\beta}{2}\alpha^2} +$$

$$+15\beta^3 e^{-\frac{\beta}{2}} + 45\,\beta^5\alpha^2$$

$$F^{7)} \quad +105\,\beta^4\alpha$$

$$\frac{F'''}{F'} = -3\beta$$

$$\frac{F^{(5)}}{F'} = 15\beta^2$$

$$\frac{F^{7)}}{F'} = 105\beta^3$$

$$\frac{\partial^{n-1}}{\partial\alpha^{n-1}}\left(e^{-\beta\alpha^2}\right) \quad \Delta^{2}$$

$$\int F(\Delta)\chi(\Delta)\,d\Delta = F(\Delta)\dots + \int F(\Delta)\dots$$

$$F = e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{\beta\alpha^2}{2}}$$

$$-\mathcal{D}t\left(\frac{\partial F}{\partial\alpha}\right)_{\alpha_0}\frac{H\theta}{N} = \int_0^\infty\left[F(\alpha_0-\Delta) - F(\alpha_0+\Delta)\right]\chi(\Delta)\,d\Delta$$

Im punkte $\alpha=0$

$$\lim \frac{F(\alpha_0-\Delta) - F(\alpha_0+\Delta)}{\frac{\partial F}{\partial\alpha}} = \frac{F(\Delta-\alpha_0) - F(\Delta+\alpha_0)}{\frac{\partial F}{\partial\alpha}} = \frac{F(\Delta) - \alpha_0 F'(\Delta) + \frac{\alpha_0^2}{2}F''(\Delta)}{-F(\Delta) - \alpha_0 F'(\Delta) - \frac{\alpha_0^2}{2}F''(\Delta)}$$

$$= -2\alpha_0 F'(\Delta) - 2\frac{\alpha_0^3}{3!}F'''(\Delta)\dots \Big/ -\frac{N}{H\theta}\beta\alpha\, e^{\frac{N}{H\theta}\frac{\beta\alpha^2}{2}}$$

$$= \frac{2H\theta}{N\beta}F'(\Delta)$$

$$-\mathcal{D}t = \frac{2}{\beta}\frac{N}{H\theta}\int_0^\infty \Delta\, F(\Delta)\, e^{-\frac{N}{H\theta}\frac{\beta\Delta^2}{2}}\,d\Delta$$

$$= \frac{2}{\beta}\left[\frac{\Delta}{\dots} + \int_0^\infty F(\Delta)\chi(\Delta)\,d\Delta\right]$$

$$\lim \frac{\beta\Delta^2}{2} = \frac{H\theta}{N}$$

$$\frac{N}{H\theta}\frac{\beta\Delta^2}{2} = \dots$$

$$1 - e^{-\frac{\dots}{\mathcal{D}t\beta}}$$

$$\frac{\Delta^2}{2}:\left[1 - \frac{1}{\mathcal{D}t\beta}\right] = \dots$$

$$e^{+\frac{\Delta^2}{2}\frac{N}{H\theta}} = 1 + (\mathcal{D}t\beta)$$

$$\frac{\Delta^2}{2} = \frac{H\theta}{N\beta}\lg(1+\mathcal{D}t\beta)$$

$$= \frac{H\theta}{N}\left[\mathcal{D}t + \frac{1}{2}(\mathcal{D}t)^2\beta + \frac{1}{3}(\mathcal{D}t)^3\beta^2 - \dots\right]$$

$$x \cdot \Delta^2 \dots \quad -x$$

x = 3 11 14 19 26 35

17 22 29 38

27 34 43

41 50

59

0·3015 0·2673 0·2294 0·1961 0·1690

0·2425 6576 0·1857 4202

3288 2101

0·2132 0·1622

0·1924 0·1715 3665

18325

0·1525

0·1562 0·1414

0·2291

0·11455

0·1302

0·8618
0·5611
0·3240
0·1414
1·8883. 2
3·7766
1·0228
4·7994. 4
19·1976
4·8064
0·3333
24·3373

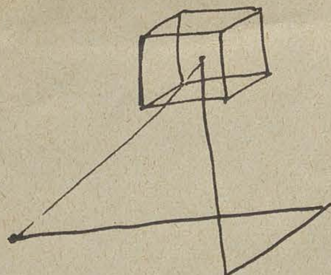
9+ 1 4 9 16 25

10 13 18 25 34

3162 2782 2357 2000 1715

1·2016. 4
4·8064

8301



$$\int \frac{dx\,dy\,dz}{r} - \frac{1}{r_0}\int dx\,dy\,dz$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} + \xi\left(\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{r}\right)\right)_0 + \eta + \cdots + \frac{\xi^2}{2} \cdot \qquad + \xi\eta\,\frac{\partial^2 \frac{1}{r}}{\partial x\,\partial y}$$

$$\Delta U = -\frac{x_0}{r_0^3}\int_{-\alpha}^{+\alpha} \xi\,d\xi\,d\eta\,d\zeta - \frac{y_0}{r_0^3}\int \eta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta \;\ldots$$

$$-\left(\frac{1}{r_0^3} - \frac{3x_0^2}{r_0^5}\right)\frac{1}{2}\underbrace{\int \xi^2 d\xi\,d\eta\,d\zeta}_{8\frac{\alpha^5}{3}} - \cdots$$

$$+\frac{3x_0 y_0}{r_0^5}\int \xi\eta\,d\xi\,d\eta\,d\zeta \;\cdots$$

$$= \left[\frac{1}{2}\left(\frac{3x^2}{r^2} - 1\right)\frac{1}{r^3} + \frac{1}{2}\left(\frac{3y^2}{r^2} - 1\right)\frac{1}{r^3} + \frac{1}{2}\left(\frac{3z^2}{r^2} - 1\right)\frac{1}{r^3}\right]\frac{8\alpha^5}{3}$$

$$= 0$$

$$= ~~\frac{4\alpha^5}{3r^3}~~$$

$$\frac{1}{r} - \frac{1}{r_0} = \frac{\xi^3}{6}\frac{\partial^3\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x^3} + \frac{\eta^3}{6}\frac{\partial^3 \frac{1}{r}}{\partial y^3} + \cdots + \frac{\xi^2\eta}{2}\frac{\partial^3 \frac{1}{r}}{\partial x^2\,\partial y} + \cdots$$

$$\iiint_{-\alpha}^{+\alpha} \xi^3\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = 0 \qquad \iiint \xi^2\,d\xi\,\eta\,d\eta\,d\zeta = 0$$

$$\iiint \xi^4\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \frac{8\alpha^7}{5} \qquad \iiint \xi^3\,d\xi\,\eta\,d\eta\,d\zeta = 0 \qquad \iiint_{-\infty}^{+\infty} \xi^2\eta^2\,d\xi\,d\eta\,d\zeta = \frac{8\alpha^7}{9} \qquad \iiint \xi^2\,d\xi\,\eta\,d\eta\,\zeta\,d\zeta = 0$$

1 4 6 4

$$= \frac{8\alpha^7}{5 \cdot 24}\left[\frac{\partial^4\left(\frac{1}{r}\right)}{\partial x^4} + \frac{\partial^4 \frac{1}{r}}{\partial y^4} + \frac{\partial^4 \frac{1}{r}}{\partial z^4}\right] + \frac{8 \cdot 6 \cdot \alpha^7}{9 \cdot 24}\left[\frac{\partial^4 \frac{1}{r}}{\partial x^2\,\partial y^2} + \frac{\partial^4}{\partial x^2\,\partial z^2} + \frac{\partial^4}{\partial y^2\,\partial z^2}\right]$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = 0$$

$$\frac{\partial^4}{\partial x^4} + \frac{\partial^4}{\partial y^4} + \frac{\partial^4}{\partial z^4} + 2\left[\frac{\partial^4}{\partial x^2\partial y^2} + \frac{\partial^4}{\partial x^2\partial z^2} + \frac{\partial^4}{\partial y^2\partial z^2}\right] = 0$$

$$= \frac{8}{24}\alpha^7\left[-\frac{2}{5} + \frac{2}{3}\right]\left[\frac{\partial^4}{\partial x^2\partial y^2} + \frac{\partial^4}{\partial x^2\partial z^2} + \frac{\partial^4}{\partial y^2\partial z^2}\right] = \frac{4}{45}\alpha^7$$

$$\frac{8}{24} = \frac{1}{3}$$

$$\frac{-6+10}{15} = \frac{4}{15}$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = r^2$$

$$x^4 + y^4 + z^4 + 2(x^2 y^2 \ldots) = r^4$$

$$\frac{3x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3}$$

$$-\frac{15x^2 y}{r^7} + \frac{3y}{r^5}$$

$$-\frac{15x^2}{r^7} + \frac{135x^2y^2}{r^9} + \frac{3}{r^5} - \frac{15y^2}{r^7}$$

$$-\frac{15y^2}{r^7} + \frac{135y^2z^2}{r^9} + \frac{3}{r^5} - \frac{15z^2}{r^7}$$

$$-\frac{15z^2}{r^7} + \cdots$$

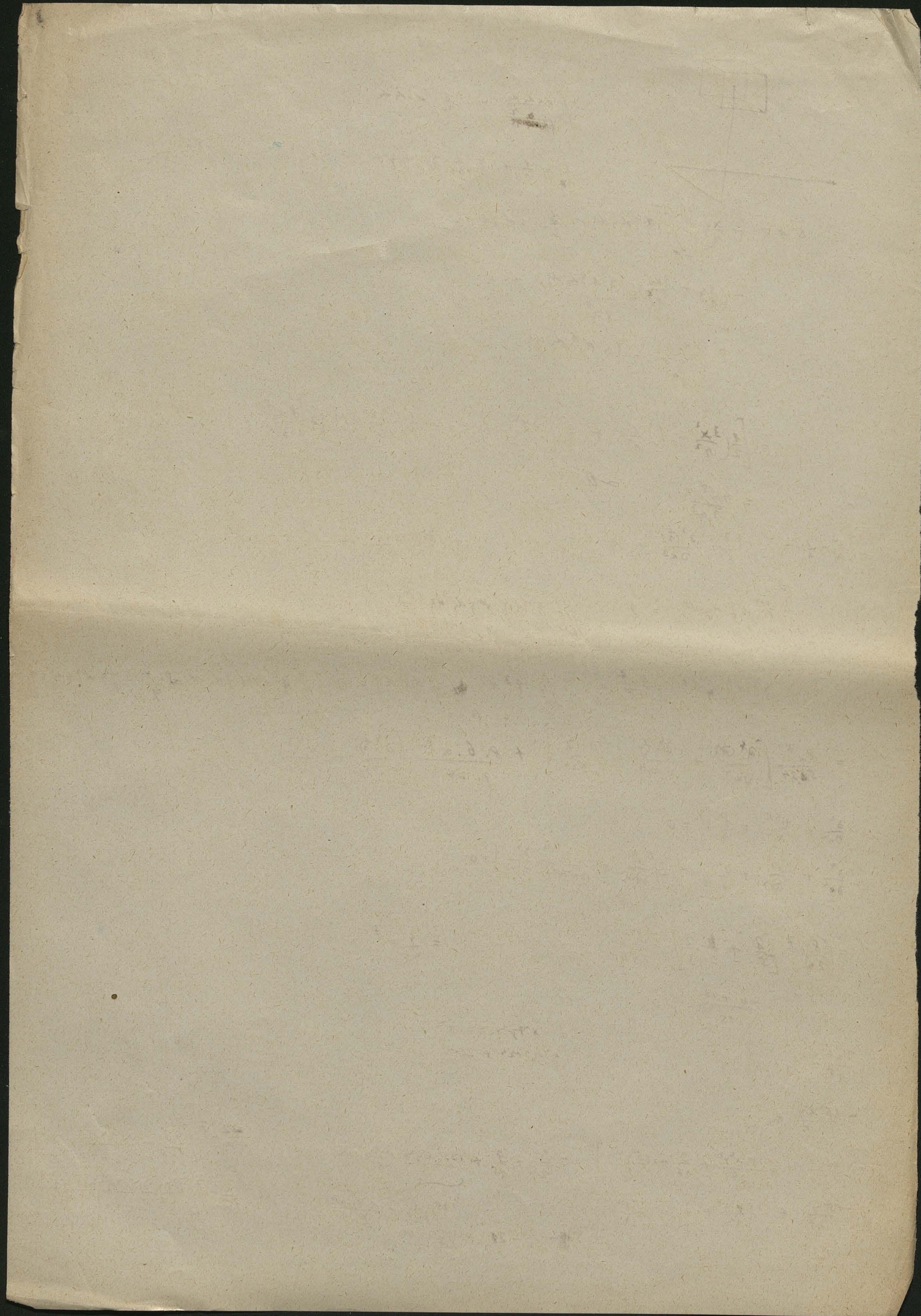
$$-\frac{30}{r^5} + \frac{9}{r^5} + \underbrace{\frac{135(x^2y^2 + x^2z^2 + y^2z^2)}{r^9}}$$

$$135\left(\frac{1}{2r^5} - \frac{x^4+y^4+z^4}{2r^9}\right)$$

$$+\frac{135}{2} - 21 = \frac{93}{2}$$

$$\frac{2}{45}\alpha^7\left[\frac{93}{r^5} - \frac{(x^4+y^4+z^4)}{r^9} \cdot 135\right]$$

$$\frac{2}{15}\alpha^7\left[\frac{31}{r^5} - \frac{x^4+y^4+z^4}{r^9} \cdot 27\right]$$



188

x=2 | 6 9 14 21 30

12 17 24 33

22 29 38

36 45

54

0·4082 0·3333 0·2673 0·2182 0·1826

1·0014
6208
~~[illegible]~~
3479
1491
2·1192.2

9208 7696 6198 4815
4604 3848 3099 24075
2887 2426 2041 1741

~~[illegible]~~
4·2384
1·2129
5·4513.4
21·8052
5·9228
0·5000
28·2280

6576 5376 3468 4202
3288 2688 1734 2101
2132 1857 1491 1622

4437
22185
1667

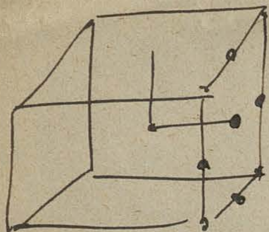
2676
1338
1361

4+ 1 4 9 16 25

5 8 13 20 29

4472
3836
2782
2160
1857
14807.4

8008



$$2\left(\frac{1}{1}+\frac{4}{(\sqrt{2})^3}+\frac{4}{(\sqrt{3})^3}\right)$$

$$1+\frac{4}{2\sqrt{2}}+\frac{4}{3\sqrt{3}}$$

$$1+\sqrt{2}+\frac{4.\sqrt{3}}{9}$$

$\frac{1.73205 \cdot 4}{6.9282}$

0.7698

1.4142

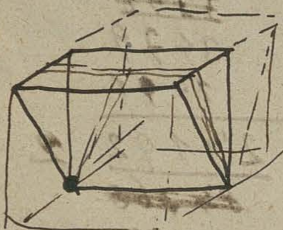
3.1840 . 2

$\Sigma = 6.368$

$\int = 7.141$

$\Delta = +0.773$

$\int u_{3/2} = 21.421$



$$8a\left\{\int \frac{dy\,dz}{}\cdot\cos^3\theta + \iint_{z+x=0}^{a} \frac{dx\,dz\;a}{\sqrt{a^2+x^2+z^2}^{\,3}}\cdot x^2\right\}$$

~~$a^3\int\frac{dy\,dz}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}} = a^3\int\frac{dx\,dz}{\sqrt{a^2+x^2+z^2}}$~~

3.09 . $\frac{3}{4}$

9.27

2.3175

$$\frac{9}{4}\;\frac{a}{b}\sqrt{\frac{2}{3}} \qquad b=\frac{R}{2}$$

$$=\frac{9}{4}\;\frac{a}{R}\cdot 2\sqrt{\frac{2}{3}}$$

$$=\frac{9}{2}\sqrt{\frac{2}{3}}\;\frac{a}{R} = 3\sqrt{\frac{3}{2}}\;\frac{a}{R}$$

17609

088045

47712

56516

3.674

$\frac{9}{2} = 4.5$

189

x=1

0·8164
0·9107
1·7271. 4
6·9084
4·6172
1
12·5256
9·1572
21·6828
13·8204
ΣU = 35·5032
21·6828
57·1860

x=2

0·6666
0·6969
1·3635 4
5·4540
3·2032
9·1572

0·8944
1·0607
1·9551.4
7·8204
6·00
13·8204

79588
97866
177454

U = 59·503
57·186
2·317

$\Delta U_{\text{bei} \frac{x}{2}}$ = 2·317

0·5688
1·1376
2294
1·3670. 4
5·4680
1·2648
6·7328. 2
6·0454
12·2785
25·0567. 2
50·1134
7·0312
57·1446
57·1860
ΣU = 114·3306

0·5099
1·0198
2132
1·2330. 4
4·9326
1·1128
6·0454. 2

0·4967
2132
0·7099. 2
1·4198
0·7364
2·7562. 4
8·6248
3·7204
0·3333
12·2785

5·944
11·888
2357
1·4245. 4
5·6980
1·3332
7·0312

108814
97866
2·06680

11663
114·33
$\Delta U_{\text{bei} \frac{x}{2}}$ = 2·30

rests: $\frac{1}{10}\left(\frac{2}{7}\right)^4 = \frac{16}{10 \cdot 2401} = \frac{1}{1500}$

ΔU = 2·32

najpravdopodobnijša vrednost

ΔU (wiss.) = 0·77

ρ = 3·09

2·73205 0·30103

$4\pi r^2 dr = 2\pi a^2$

43649
15052
0·28597 . 2·3026
57194
8579
572
17
0·65847 3·141592
0·523566
~~0·523566~~
~~0·13490~~ . 24
~~2698~~
~~5396~~
~~3·2376~~ ~~U = 3·238 . a^2~~

0·65847
0·26178
0·99669 . 24
79338
158676
9·5206

$U = 9·5206\ a^2$

Egyptz kula

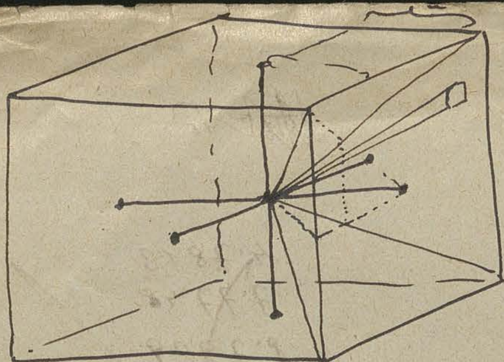
$x^2+y^2+z^2$

1+0+0	1+1+0	1+1+1
4+0+0	4+1+0	4+1+1
9+0+0	9+1+0	9+1+1

1	2	5
4	5	8
9	10	13
16	17	
25	26	

y^2+z^2
1 + 1
4
9
16
25

2.



$$\int \frac{d\omega\, r^2\, dr}{r} = d\omega \frac{r^2}{2}$$

$$U = 6\cdot\frac{1}{2}\int dy\, dz \cos\theta = 3\int \frac{a\, dy\, dz}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}}$$

$$= 24\, a\, J$$

$$J = \int \frac{dy}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}} = \lg\left(y+\sqrt{a^2+y^2+z^2}\right)\Big|_0^Y = \lg\left(Y+\sqrt{a^2+Y^2+z^2}\right) - \lg\sqrt{a^2+z^2}$$

$Y = z$

$$= \lg\left(z+\sqrt{a^2+2z^2}\right) - \lg\left(\sqrt{a^2+z^2}\right)$$

$$\frac{1}{2}\int \lg(a^2+z^2)\,dz = \frac{1}{2}\, z \lg(a^2+z^2) - \int\frac{z^2\,dz}{a^2+z^2}$$
$$= z\lg\sqrt{a^2+z^2} - z + a \operatorname{arctg}\frac{z}{a}$$

$$J = \int_0^a dz\left\{\lg\left(z+\sqrt{a^2+2z^2}\right) - \lg\sqrt{a^2+z^2}\right\}$$

$$= z\lg\left(z+\sqrt{a^2+2z^2}\right) - \int z\, dz \cdot \frac{1}{\left(z+\sqrt{a^2+2z^2}\right)}\left(1+\frac{2z}{\sqrt{a^2+2z^2}}\right)$$

$$\frac{z}{2}\lg(a^2+z^2) - \frac{1}{2}\int\frac{z^2}{(a^2+z^2)}$$

$$\int \frac{z\,dz}{\sqrt{a^2+2z^2}}\;\frac{2z+\sqrt{a^2+2z^2}}{z+\sqrt{}}$$

$$= \int\frac{z\,dz}{\sqrt{a^2+2z^2}}\left(1+\frac{z}{z+\sqrt{a^2+2z^2}}\right)$$

$$= \int\frac{z\,dz}{\sqrt{a^2+2z^2}} - \int\frac{z^2\,dz}{\sqrt{a^2+2z^2}}\;\frac{\left(z-\sqrt{a^2+2z^2}\right)}{(a^2+z^2)}$$

$$= \int\frac{z\,dz}{\sqrt{a^2+2z^2}} - \int\frac{z^3\,dz}{(a^2+z^2)\sqrt{a^2+2z^2}} + \int\frac{z^2\,dz}{a^2+z^2}$$

$$\int\left(\frac{a^2}{a^2+z^2} - 1\right)dz$$

$a^2+z^2 = u$

$$\int\frac{z^3\,dz}{(a^2+z^2)\sqrt{a^2+2z^2}} = \frac{1}{2}\int\frac{(u-a^2)\,du}{u\sqrt{2u-a^2}} = \frac{1}{2}\int\frac{du}{\sqrt{2u-a^2}} - \frac{a^2}{2}\int\frac{du}{u\sqrt{2u-a^2}}$$

$$\frac{1}{a}\cdot\frac{1}{\left(1+\frac{z^2}{a^2}\right)} = \frac{a}{a^2+z^2}$$

$$\frac{1}{a}\arcsin\frac{(u-a^2)}{u}$$

$$\frac{1}{a}\arccos\left(1-\frac{a^2}{u}\right)$$

$$J = z\lg\left(z+\sqrt{a^2+2z^2}\right)\left[-\frac{1}{2}\sqrt{a^2+2z^2} + \frac{1}{2}\sqrt{2u-a^2}\right] - \frac{a}{2}\arcsin\frac{u-a^2}{u} - z + a\operatorname{arctg}\frac{z}{a}$$

$\sqrt{2u-a^2} = \sqrt{a^2+2z^2}$

$$-\frac{a}{2}\arccos\left(\frac{z^2}{a^2+z^2}\right)$$

stimmt

$$- z\lg\sqrt{a^2+z^2} + z - a\operatorname{arctg}\frac{z}{a}$$

$$= \left[z\lg\left(z+\sqrt{a^2+2z^2}\right) - \frac{a}{2}\arccos\frac{z^2}{a^2+z^2} - z\lg\sqrt{a^2+z^2}\right]\Big|_0^a$$

$$\arcsin\frac{1}{2} = 30^\circ = \frac{\pi}{6}$$

$$= a\lg a(1+\sqrt{3}) - \frac{a}{2}\arcsin\frac{1}{2} - a\lg a\sqrt{2} = a\left[\lg\left(\frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{2}}\right) - \frac{\pi}{12}\right]$$

$$U = 24\, a^2\left[\lg\frac{1+\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - \frac{\pi}{12}\right] = 6 H^2\left[\lg \ldots\right]$$

x=1

0·28435 8327 4379 1·14573.2
1925 0680(3 0274(1 17909
6836

5687 28085 11452
0370(4 0190(9 22906
4911
0818 1925
0120(7 0·47067.4
1·8827
1·8986
5485 9515 5000 1
1536 0894/3 0316/2 4·7813
4746(5

4·7813
7·7748
8·7909
21·3470.2
Σ= 42·6740
∫ = 38·877
Δ= − 3·797

---

x=2

0680(3 0370(4 0190(9 07040
3812 1544 1408
0240(5 0142(7 10177
2425(7.4
9864 0·9703
0096(92 61984 159014
0·125
1·9437.4 171614.4
77748 6·86056

4·7813
6·86056
7·40952
19·05138.2
Σ= 38·10276

(5) (8) (13)
64535 32915
0894(3 0441(9 0213(4 15496.4
61984

(4) $\frac{1}{2\sqrt{2}} = \frac{\sqrt{2}}{4} =$ 1·4142 (7071)
0·35355

$\frac{\sqrt{5}}{15} = \frac{4\sqrt{5}}{}$ 35355
4419

∫= 38·877
Σ= 38·103
0·774

---

x=3

~~0190(9 0142(7 0096(9~~

0274(1 0190(9 0120(7 04881
1305(1.4
0142(7 0096(9 6·52206
0·88606−2 (74473 26420
44303 372364 0·9767(65.9
0·32909 11709 87909

8529
0071(3

0·78624
0·03704
0·82328.9
7·40952

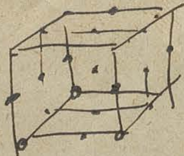
10 13 18
5000 ~~8064~~ ~~7027~~5
0316(2 0213(35 0130(85
0660(5.4
2642

$\frac{1}{3\sqrt{3}} = \frac{\sqrt{3}}{9} =$ 173205
17320
190525

$\frac{1}{27}$ 0·1111
0·037

131

$r = 2\alpha$



$$6\left(\frac{31}{2^5} - \frac{27}{2^5}\right) + 12\left[\frac{31}{(2\sqrt{2})^5} - \frac{27.}{2(2\sqrt{2})^5}\right] + 8\left[\frac{31}{(2\sqrt{3})^5} - \frac{27.}{3(2\sqrt{3})^5}\right]$$

$x = 2\alpha$
$y = 2\alpha$
$z = 0$
$r = 2\alpha\sqrt{2}$

$$6 \cdot \frac{4}{2^5} + \frac{12}{(2\sqrt{2})^5} \cdot \frac{35}{2} + \frac{8 \cdot 22}{(2\sqrt{3})^5}$$

$$\frac{1}{2^5}\left\{24 + \frac{36 \cdot 35}{2\sqrt{2} \cdot 4} + \frac{8 \cdot 22}{9\sqrt{3}}\right\}$$

$$\frac{2 \cdot 2^4}{(2\sqrt{2})^9} = \frac{2 \cdot 2^4}{(2\sqrt{2})^5\, 2^4 \cdot 4} \qquad \frac{3 \cdot 2^4}{(2\sqrt{3})^9} = \frac{3 \cdot 2^4}{(2\sqrt{3})^5 \cdot 2^4 \cdot 3^2}$$

$$\frac{1}{32}\left\{24 + \frac{105}{2\sqrt{2}} + \frac{176}{9\sqrt{3}}\right\}$$

0212
4515
5697

2455
19275
05275
492
355

9542
23855

24
37.13 11.29
11.29
72.42 . $\frac{1}{32} \cdot \frac{2}{15}$
$\frac{1}{240}$

8598
3802
4796

$\alpha = \frac{1}{2}$

$+ 0.3017 \cdot \alpha^2$
$+ 9.5206$
$9.8225\,\alpha^2$ $\quad \alpha = \frac{1}{2}$

2.7056

9.5206
0.3017
9.2189 :4
2.304..

$$6 \cdot 1 + 12\frac{1}{\sqrt{2}} + 8\frac{1}{\sqrt{3}} +$$

07918
15050
92868

90309
23856
66459

6
8486
4619
19.105

0.75218
97866
1.33084

21.421
19.105
$\Delta U_{bis\,\frac{3}{2}} = 2.316$

$$\left(\frac{3}{2}\right)^2 - \left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{8}{4} = 2$$

$\int U_{0-\frac{1}{2}} = 2.38015$

19.105
19.0412
0.064

$\int U_{\frac{1}{2}-\frac{3}{2}} - \Sigma U = -0.064$

Grössenordnung des Restes

$$\Delta U = \frac{2}{15}\left(\frac{1}{2}\right)^7 \int_2^\infty 30\,\frac{dr}{r^5}\,4\pi r^2$$

$$\frac{30 \cdot 4\pi}{4\, r^4}$$

$$= \frac{4\pi}{2^7\, r^4} = \frac{\pi}{32}\,\frac{1}{r^4}$$

08814
97866
06680

$U_{3/2} = 11.663$

x=4

18	21	26	33	42
	24	29	36	45
		34	41	50
			48	57
				66

~~0~~.2357 0.2182 0.1961 0.1741 0.1545

~~0.1857~~

0.2041 0.1857 0.1667 0.1491

0.1715 0.1562 0.1474

3188 2441
1594 12205
0.1443 0.1324

1805
09045
0.1232

0.7429
0.5015
0.2976
0.1324

1.6744 .2
3.3488
0.8788

4.2276 .4
16.9104
3.9664
0.2500

21.1268

17 20 25 32 41

2426 0.2160 2000 1768 0.1562 0.9916.4
3.9664

x=1	3	6	11	18	27
	6	9.	14	21	30
	11	14	19	26	35
	18	21	26	33	42
	27	30	35	42	51

0·5229-1 2218 0·9586-2 7447 5686
0·76145-1 0·6109 0·4793 0·37235 0·2843
0·5774 0·4082 0·3015 0·2357 0·1924

0458 8539-2 6778 5229
0·5229 0·42695 0·3389 0·26145
0·3333 0·2673 0·2182 0·1826

7212-2 5850 4559
0·3606 0·2925 0·22795
0·2294 0·1961 0·1690

4815 3768
24075 1884
0·1741 1545

29·24
1462
1400

1·1378
0·6679
0·3651
0·1545
2·3253 . 2
4·6506
1·4542
6·1048 . 4
24·4192
7·6364
1·
33·0556

25 . 4
100
20
1
= 11²

2	5	10	17	26
6990	3010	0 -1	7696	5850
8495	6505	5000	3848	2925
7071	4472	3162	2425	1961

19091.4

1·1543

x=5 27 30 35 42 51

33 38 45 54

43 50 59

57 66

75

0·1924 0·1826 0·1690 0·1545 0·1400

0·1741 0·1622 0·1491 0·1361

0·1525 0·1414 0·1302

0·2441 1805
1220s 09025
0·1325 0·1231

1249
06245
0·1154

0·6461
0·4474
0·2716
1231
1·4882 .2
2·9764
0·7669
3·7433 .4
14·9732
3·4036
0·2000
18·5768 2·6
21·1268 3·2
24·3373 3·9
28·2280 4·8
33·0556
1253245 .2
250·6490
+ 34·8684
$\sum U =$ 285·5184
287·99

1 4 9 16 25

26 29 34 41 50

1961
1857
1715
1562
1414
8509 .4
34036

1·488
1·654 17
1·888 23
2·119 23
2·325 20

14·973 1·8
16·750 2·4
19·198 2·6
21·805 2·6
24·419

a=5·5 74036
1·48072
697866
2·45938

U = ~~2850~~ 287·99

$\sum U - \int\int U =$ 2·5

x=0				
2	5	10	17	26
5	8	13	20	29
10	13	18	25	34
17	20	25	32	41
26	29	34	41	50

7071 4472 3162 2425 1961

0969-1 8861 6690 5376

54845 44305 3345 2688

3536 2782 2160 1857

~~[illegible]~~
2357

6021 4685
30105 23425
2000 1715

1·2020
0·6799
3715
1562
———
2·4096.2
———
4·8192
1·6146
———
6·4338.4
———
25·7362
9·1332
———
34·8694
═══

4949 3872
24745 1936
1768 1562

3010
1505
1414

$\frac{1}{1}$ $\frac{1}{2}$ $\cdot\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$ $\cdot+\frac{1}{5}$

1·0000
0·5
0·3333
0·2500
0·2000
———
2·2833.4

$$I_2 = \frac{8}{2}\left[\int \frac{dy\,dz\,\cos^3\theta}{} + \int \frac{dx\,dz}{} \frac{x}{h}\cos^3\theta + \int dy\,dx\,\frac{a}{h}\cos^2\theta\right]$$

$$2a^3 \int_{y=0}^{a}\int_{z=0}^{y} \frac{dy\,dz}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}^3} + a\iint_{x=z}\frac{dx\,dz\,.\,x^2}{\sqrt{a^2+x^2+z^2}^3} \qquad + a\int \frac{dy\,dx\,x^2}{\sqrt{a^2+x^2+y^2}^3}$$

$$\int_{x=0}^{a} x^2 dx \int_0^{x} \frac{dz}{\sqrt{}} + \int$$

$$a^3 \iint_0^a \frac{dy\,dz}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}^3} + a\iint_0^a \frac{y^2\,dz\,dy}{\sqrt{a^2+z^2+y^2}^3} + a\iint \frac{z^2\,dz\,dy}{\sqrt{}^3}$$

$$= a\iint \frac{dy\,dz}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}}$$

$$I_2 = 4a \int_0^a\int_0^a \frac{dy\,dz}{\sqrt{a^2+y^2+z^2}} = 8a\,I = \frac{U}{3}$$

Es ist das noch ein weit[illegible] von dessen Bearbeitung ma[illegible] lehre die wichtigsten Resultate erhoffen kann, da die Theorie hier einen relativ einfachen und direkten Weg zur Erkenntnis der Art und Größe der zwischen den Kolloidteilchen wirkenden Kräfte eröffnet hat. Von der näheren Erforschung des Mechanismus dieser Kräfte, sowie den verschiedenen Umständen, welche deren Auftreten beeinflussen, hängt ja unter anderem auch ein vollständiges Verständnis der Koagulationserscheinungen ab, mit denen wir uns im folgenden Teil beschäftigen werden.

III. Theorie der Koagulation.

[Vor diesem Vortrag hielt Prof. R. Zsigmondy einen Experimentalvortrag über Koagulation von Kolloiden, mit besonderer Berücksichtigung des kolloiden Goldes. Dabei wurden an schönen hochroten Goldlösungen unter anderem folgende Erscheinungen demonstriert: die Farbänderung rot-violett, welche als makroskopisches Kennzeichen der Koagulation dient, die koagulierende Wirkung von Elektrolytzusätzen, deren Konzentration einen gewissen Schwellenwert überschreitet, die Wirkungslosigkeit geringerer Zusätze desselben Stoffes, die Wirkungslosigkeit von Nichtelektrolyten, die Verlangsamung des Koagulationsvorganges bei Verdünnung der Goldlösung. Hierauf folgte der folgende Vortrag.]

1. Allgemeine Grundlagen der Theorie.

Angeregt durch Herrn Prof. R. Zsigmondy, welcher mir von seinen schönen Experimentaluntersuchungen über Koagulation von Gold-

[illegible]

wird die Wahrscheinlic[illegible] $W_1(t)$, da[illegible] bis zur Zeit t von keinem zweiten berüh[illegible] sei, dem gesuchten Prozentsatz der [illegible] frei gebliebenen Einzelteilchen entspre[illegible]

$$\frac{n_1}{n_0} = W_1(t) \cdot$$

Die Berechnung von $W_1(t)$ wäre ve[illegible] mäßig einfach, wenn das hervorgehobe[illegible] chen einen unbeweglichen Adsorptionsker[illegible] würde, so daß nur die Zusammenstöß[illegible] übrigen mit dem gerade hervorgehobe[illegible] Betracht kämen, ohne daß aber bei eine[illegible] sammenstoß zweier der nicht hervorgeho[illegible] untereinander eine Verbindung einträte.

Dann können wir uns nämlich auf [illegible] der vorigen Vorlesung besprochenen Äqui[illegible] satz berufen, demzufolge die durchschni[illegible] Anzahl der innerhalb eines Zeitraums t [illegible] zum ersten Male an eine gewisse Fläche st[illegible] den Teilchen sich nach der gewöhnl[illegible] makroskopischem Diffusionstheorie berec[illegible] läßt, indem man die Verteilung innerhalb [illegible] unendlich ausgedehnten Mediums berec[illegible] welches ursprünglich überall gleiche Konze[illegible] tion besitzt, in welchem aber, vom Zeitp[illegible] $t = 0$ angefangen, auf der betreffenden Fl[illegible] die Konzentration Null aufrecht erhalten [illegible] Für den hier in Frage kommenden Fall, [illegible] es sich um eine adorbierende Kugelfläche [illegible] Radius R) handelt, haben wir daselbst S[illegible] die Rechnung durchgeführt und haben für [illegible] im Zeitraum dt ausgeschiedene Substanzm[illegible] erhalten:

5